N° d'ordre : 4570

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Ahmad DARWICHE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Laser, Matière et Nanosciences

****

MICRORHEOMETRE SUR PUCE POUR L'ETUDE DE L'ECOULEMENT D'UN LIQUIDE PROCHE D'UNE SURFACE SOLIDE

****

Soutenue le : 6 septembre 2012

Après avis des rapporteurs :

M. Pascal PANIZZA	Professeur à l'Université Rennes 1	Rapporteur
M. Vincent SENEZ	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur

Devant la commission d'examen composée de :

M Jean Pierre DELVILLE	Directeur de Recherche LOMA/CNRS	Examinateur
Mme Isabelle DUFOUR	Professeur à L'Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M. Hamid KELLAY	Professeur à l'Université Bordeaux 1	Examinateur
M. Liviu NICU	Chargé de Recherche LAAS/CNRS Toulouse	Examinateur

Remerciement

En guise de remerciements, je vous propose la recette de ma thèse. Elle n'a rien d'universel mais reflète pourtant bien les rencontres réalisées au cours de ces trois années au laboratoire LOMA en collaboration avec le laboratoire IMS.

Je voudrais spécialement remercier les membres du jury : **Pascal Panizza** et **Vincent Senez** qui ont accepté de rapporter sur le manuscrit de cette thèse en y portant un intérêt particulier.

Etant donné que j'ai le privilège d'écrire ces remerciements après avoir soutenu cette thèse, je voudrais particulièrement remercier l'ensemble des membres du jury : **Jean-Pierre Deville**, président du jury, **Hamid Kellay** et **Liviu Nicu** pour leurs appréciations et félicitations qui me comblent. Étant donné que la reconnaissance de mon travail par la communauté scientifique est pour moi la plus haute des récompenses, je vous remercie encore tous pour cela.

Je remercie **Isabelle Dufour**, directrice de ma thèse, pour ses conseils précis et efficaces. Je la remercie plus particulièrement pour sa patience, pour ses conseils scientifiques, qu'elle a pu me prodiguer durant les années que j'ai passées dans les deux laboratoires.

J'ai eu le plaisir de travailler avec **Yacine Amarouchene**, durant trois années. Ce fut non seulement très utile pour assurer la continuité des travaux, mais également très agréable, en raison de sa disponibilité.

Je suis très reconnaissant envers **Benjamin Caillard** pour son aide lors de l'écriture du manuscrit et son soutien durant la préparation de la soutenance.

Merci en particulier à mon ami et mon frère **Alaa Alloushe** pour son aide et ses conseils.

Un remerciement spécial va à ceux qui m'ont soutenu moralement pendant cette traversée : **ma femme Bassma** (MERCI à toi !!!), qui était aux premières loges et m'a supporté (dans les deux sens du terme), **mes parents**, **mon frère**, **mes amis** : **Noureddine Lasmar** et **sa femme Ibtissam**, **Etienne Lemaire**, **Christina**, **Ghilab, Kaddour** et tous ce qui sont oubliés dans cette liste et qui m'ont soutenu pendant ces trois ans.

Merci à tous

À mes parents

mon frère

ma femme

Sommaire

Liste des principales notations 4
Liste des figures 7
Liste des tableaux 12
Introduction générale 14
I Chapitre I : Mesures rhéologiques 16
I.1 Introduction 16
I.2 Solide élastique et fluide newtonien 17
I.2.1 Loi de Hooke 17
I.2.2 Loi de Newton 18
I.3 Fluide complexe 20
I.3.1 Fluide non-newtonien 20
I.3.2 Modèle de Kelvin-Voigt et Modèle de Maxwell 21
I.3.3 Cas d'un cisaillement sinusoïdal 24
I.4 Mesure classique de rhéologie 28
I.4.1 Viscosimètre 29
I.4.2 Rhéomètre 30
I.4.3 Limitation de la viscosimétrie et de la rhéométrie 32
I.5 Microrhéologie 33
I.6 Présentation de la microscopie à force atomique (AFM) 35
I.7 Positionnement de la thèse 38
I.8 Références du Chapitre I 39
II Chapitre II : Mesures rhéologiques de fluides newtoniens par approche et retrait d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM. 42
II.1 Etapes précédant les mesures rhéologiques 42
II.1.1 Collage de la sphère 42
II.1.2 Imagerie de la sphère 44
II.1.3 Rugosité de la sphère 48
II.1.4 Surface plane de mica 50
II.1.5 Glissement 51
II.2 Principe de la mesure avec l'approche de l'échantillon vers la sphère 52
II.2.1 Expérimentation 52
II.2.2 Force hydrodynamique 54
II.2.3 Principe de mesure utilisant la force hydrodynamique 58
II.2.4 Deuxième méthode d'analyse 71
II.3 Conclusion 74

II.4 Références du Chapitre II 74
III Chapitre III : Mesures rhéologiques de fluides non-newtoniens par approche et retrait d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM. 78
III.1 Introduction 78
III.2 Viscoélasticité 78
III.2.1 Polymère 79
III.2.2 Solution de polyacrylamide 80
III.3 Rhéologie d'une solution de PAM déterminée à l'aide d'un rhéomètre 81
III.3.1 Rhéomètre cône/plan 81
III.3.2 Résultats obtenus avec le rhéomètre. 82
III.4 Rhéologie d'une solution de PAM déterminée à l'aide d'un AFM 87
III.4.1 Analyse rhéologique en mesurant la déflexion d'un levier d'AFM 87
III.4.2 Analyse rhéologique en séparant l'élasticité et l'inélasticité d'une solution de PAM 90
III.4.3 Analyse rhéologique en mesurant la viscosité d'une solution de PAM pour différentes vitesses de déplacement 93
III.5 Conclusion 101
III.6 Références du chapitre III 102
IV Mesures rhéologiques par oscillations dans le plan d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM. 104
IV.1 Introduction 104
IV.2 Principe de la mesure 104
IV.3 Mise en équation 106
IV.3.1 Equations de base 106
IV.3.2 Ajustement de l'amplitude et de la phase mesurées 111
IV.3.3 Elément piézoélectrique de déplacement de la surface de mica 112
IV.4 Mesures 115
IV.5 Conclusion 118
IV.6 Références du chapitre IV 119
Conclusion générale et perspectives 120
Résumé 123
V Annexes 124
V.1 Annexe A.1 124
V.2 Annexe A.2 126

Liste des principales notations

b Longueur de glissement ou rugosité de la sphère

d Epaisseur du matériau testé ou déplacement de la surface de mica

D_e Nombre de Deborah

D_p Coefficient de diffusion

$\vec{F}$ Force exercée sur la sphère par le liquide dans lequel elle se déplace

f^* Facteur de correction de la force hydrodynamique dans le cas de glissement (calculé par Vinogradova)

F_e Force d'élasticité exercée par le fluide qui agit sur la surface de la sphère

F_h Force visqueuse exercée par le fluide qui agit sur la surface de la sphère

F_t Force tangentielle appliquée sur le plan supérieur

G Module de cisaillement

G^* Module de cisaillement complexe

G' et G'' Partie réelle et partie imaginaire du module de cisaillement complexe

g Accélération de la pesanteur

G_0 Valeur du plateau d'un fluide viscoélastique

$G(D/R)$ Fonction de lubrification

$\tilde{G}(s)$ Transformée de Laplace du module de cisaillement

J Complaisance

J_z Moment d'inertie

k Raideur du levier

k_b Constante de Boltzmann

l_{tip} Longueur de la pointe du levier

L_{eff} Longueur effective du levier

p Pression

Q Facteur de qualité

R Rayon de la sphère

R_i Rayon capillaire d'un viscosimètre

R_e Nombre de Reynolds

R_a Rugosité moyenne arithmétique

R_t Rugosité (pic-creux)

S Surface

V_0 Amplitude de la vitesse imposée

v Vitesse du fluide

W_i Nombre de Weissemberg

Z Déflexion du levier

Z_a Déflexion du levier à l'approche

Z_r Déflexion du levier au retour

α Angle du cône du rhéomètre cône/plan

γ Déformation

$\dot{\gamma}$ Vitesse de cisaillement

γ_e Déformation élastique

γ_v Déformation visqueuse

Γ Moment du couple

$\left\langle \Delta\tilde{r}^2(s) \right\rangle$ Transformée de Laplace du déplacement quadratique moyen

η Viscosité dynamique du fluide

η^* Viscosité dynamique complexe

η' et η'' Partie réelle et partie imaginaire de la viscosité complexe

η_0 Viscosité à taux de cisaillement nul

η_∞ Viscosité à taux de cisaillement infini

λ Expression de Brenner utilisée dans la force de Stokes

λ^* Fit de l'expression de Brenner.

μ Viscosité cinématique du fluide

ρ Masse volumique du fluide

ρ_s Masse volumique de la sphère

σ Contrainte de cisaillement appliquée

σ_C Contrainte critique ou contrainte seuil

σ_e Contrainte élastique

σ_v Contrainte visqueuse

σ_{rms} Rugosité RMS « root-mean-square»

τ Temps de relaxation

ϕ Déphasage entre la contrainte et la déformation

Ω Vitesse angulaire du rhéomètre

ω Pulsation de l'oscillation

λ Constante de temps

Liste des figures

Figure I.1 : *Déformation de cisaillement d'un solide élastique sous l'action d'une contrainte de cisaillement.* 17
Figure I.2 : *Modèle de Hooke qui correspond à d'un ressort.* 18
Figure I.3 : *Liquide entre deux plans sous cisaillement. Le plan supérieur est en mouvement à une vitesse par rapport à celle du plan du bas et d est la distance séparant les deux plans.* 19
Figure I.4 *: Modèle newtonien qui correspond à un amortisseur.* 20
Figure I.5 : *Modèle de Kelvin pour un solide viscoélastique : association en parallèle d'un ressort de module de cisaillement et d'un amortisseur de viscosité.* 22
Figure I.6 *: Modèle de Maxwell : a) association en série d'un ressort de module de cisaillement et d'un amortisseur de viscosité. b) même système soumis à une contrainte de cisaillement quit entraine une déformation.* 22
Figure I.7 : *Comportement du fluide de Maxwell en fonction de la pulsation (log, log).* 26
Figure I.8 *: Allure des rhéogrammes (contrainte en fonction du taux de cisaillement) pour différents type de fluides. (a) cas d'un fluide rhéoépaississant, (b) cas d'un fluide rhéofluidifiant, (c) cas d'un fluide à seuil, (d) cas d'un fluide newtonien.* 27
Figure I.9 : *Viscosimètre à tube capillaire (viscosimètre d'Ostwald).* 30
Figure I.10 : *Différente géométrie de cellule de rhéomètre (a) géométrie d'un rhéomètre rotatif cylindrique coaxial (cellule de couette) dans lequel le fluide est logé dans l'entrefer des deux cylindres, (b) géométrie d'un rhéomètre plan-plan dans lequel le fluide.* 31
Figure I.11 : *Gammes de fréquences typiques couvertes par les différentes techniques de microrhéologie (passives et actives) [42].* 35
Figure I.12 : *Principe de la microscopie à force atomique (AFM)[46] .* 36
Figure I.13 : *Schéma des modes d'imagerie en AFM. (a) cas du mode sans contact, (b) cas du mode oscillant sans contact, (c) cas du mode Tapping.* 37
Figure II.1 : *Les étapes du collage d'une sphère sur un levier. a) support mécanique placé sous un microscope, b) colle placée sous le levier, c) sphères placées sous le levier, d) retrait du levier lorsque la sphère est collée* 43
Figure II.2 : *Méthode d'imagerie par un levier d'une sphère collée sur un autre levier.* 44
Figure II.3 : *Image AFM de la surface d'une sphère collée sur l'extrémité d'un levier.* 45
Figure II.4 : *Approche mathématique qui permet le calcul du diamètre d'une sphère.* 46
Figure II.5 : *Détermination de h et r en utilisant le logiciel Nanoscope. a) représentation de la droite qui coupe la sphère, b) détermination du plus haut point qui correspond au sommet de la sphère par rapport à cette droite.* 47
Figure II.6 : *Illustration de la répartition des pics et des cavités de part et d'autre de la ligne moyenne.* 49

Figure II.7 : *Cette figure illustre la définition de la longueur de glissement ainsi que celle du profil de vitesse d'un liquide s'écoulant entre deux plaques. D est la distance entre les deux plaques correspondant à l'épaisseur de la couche de fluide ;* V0 *est la vitesse appliquée à la plaque supérieure (la plaque inférieure étant au repos). La figure de gauche représente le cas où il n'y a pas de glissement sur la paroi (plaque inférieure). La figure de droite représente le cas où il y a un glissement de longueur b sur la surface inférieure.* 52
Figure II.8 : *Principe de l'approche et de l'éloignement de la surface de mica vers la sphère à l'aide d'un élément piézoélectrique, D est la distance de séparation des deux surfaces (surface de la sphère et surface de mica), V est la vitesse de déplacement vertical.*..... 53
Figure II.9 : *Sphère de rayon R qui s'approche vers une surface plane avec une vitesse* $V_{sphère}$ *dans un liquide visqueux, h(r) est l'épaisseur du film liquide entre les deux surfaces*..... 54
Figure II.10 : *Schémas et mesure de la déflexion d'un levier pendant le déplacement de la surface plane de mica vers la sphère collée sur le levier. La déflexion est positive lors de l'approche vers la sphère, la déflexion est négative lors de l'éloignement de la sphère, a) la surface portant le liquide est loin de la surface de la sphère et elle se déplace vers la sphère, b) la surface portant le liquide est en contact avec la surface de la sphère, c) la surface plane commence à s'éloigner de la surface de la sphère, d) la surface plane portant le liquide est loin de la sphère.* 60
Figure II.11 : *Mélange eau-NaCl [NaCl]=10mM confiné entre une sphère de borosilicate et la surface plane (surface de mica) : le rapport de la vitesse sur la force hydrodynamique en fonction de la distance D à l'aller et au retour, la droite noire représente le fit de* V/F *, la vitesse de déplacement de la surface plane suivant z est 39.5µm/s.*..... 62
Figure II.12 : *Rapport de la vitesse sur la force hydrodynamique en fonction de la distance D, à différentes vitesses de déplacement de la surface plane à l'aller et au retour. La droite noire est le fit de* V/F *.*..... 63
Figure II.13 : *Déflexion d'un levier en fonction de la distance D entre la surface de la sphère et la surface plane de mica qui porte le fluide (Eau-NaCl), les différentes déflexions sont mesurées à plusieurs valeurs de vitesse de déplacement. L'axe des abscisses est en logarithmique.* 64
Figure II.14 : *Déflexion mesurée en fonction de la distance D pour un mélange eau-NaCl confiné entre la surface de la sphère en borosilicate et la surface plane en mica. Les lignes en pointillés représentent le fit de la déflexion à l'aller (courbe positive) et au retour (courbe négative). Les courbes de fit correspondent à la courbe théorique de la force hydrodynamique, les valeurs de raideur obtenues ne varient pas beaucoup avec les différentes vitesses imposées.* 65
Figure II.15 : *Déflexion en fonction de la distance D pour la solution de PEG confinée entre la surface de la sphère en borosilicate et la surface plane en mica. Les courbes en pointillés en bleu et rouge représentent respectivement le fit de la déflexion à l'aller et au retour. La viscosité de la solution de*

PEG est égale à 0.007Pa.s, cette valeur a été obtenue par des mesures avec un rhéomètre classique cône/plan. 66
Figure II.16 : *Viscosité de la solution de PEG mesurée en fonction de la distance D entre la surface de la sphère et la surface de mica à l'aller et au retour.* 67
Figure II.17: *Evaluation de la fonction λ^* en fonction du rapport D/R à partir de fits de la fonction $1/\lambda$ de Brenner (les différentes courbes mises à part la rose correspondent à différentes gamme du rapport D/R sur lequel le fit d'ordre 3 est fait, la courbe en rose correspond à un fit linéaire pour D/R<0.1).*68
Figure II.18 : *Viscosité d'un liquide confiné (solution de PEG) entre la surface de la sphère et la surface plane de mica (prise en compte de la correction de la force hydrodynamique).*..... 70
Figure II.19 : *Somme et soustraction de la déflexion à l'aller et au retour en fonction de la distance D. Mesures effectuées avec solution de PEG de concentration 18 300ppm à différentes vitesses.* 72
Figure II.20 : *Partie réelle et partie imaginaire de la viscosité pour la solution de PEG à 18 300ppm. La vitesse de déplacement de la surface plane est 39.5µm/s et 15.8µm/s.*..... 73
Figure III.1 : Polymérisation de monomère d'acrylamide. 81
Figure III.2 : *Schéma de fonctionnement d'un rhéomètre cône/plan.* 82
Figure III.3 : *Evolution de G' et G'' en fonction de la pulsation ω (échelle log-log) d'une solution de polyacrylamide à 800ppm et NaCl ([NaCl]=10mM) décrit par le modèle de Maxwell. Les mesures ont été faites à température ambiante T=25°C.* 83
Figure III.4 : *Module de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations (100ppm-200ppm-400ppm-833ppm-1000ppm) et eau-NaCl ([NaCl]=10mM) en fonction du cisaillement.*..... 84
Figure III.5 : *Évolution de la constante de temps en fonction de la concentration avec le modèle de Carreau et avec la rhéologie linéaire.* 86
Figure III.6 : *Principe de mesure : le fluide étudié est déposé sur une surface de mica, le déplacement de la surface plane suivant z (aller et retour) se fait par un élément piézoélectrique, le système optique détecte la déflexion du levier sur lequel est collée la sphère.* 88
Figure III.7 : *Déflexion du levier dans un liquide confiné de solution de polyacrylamide et eau NaCl ([Nacl]=10mM). Les concentrations de polyacrylamide sont 136ppm, 250ppm et 500ppm. La vitesse de déplacement de la surface de mica est 39.5µm/s.*..... 89
Figure III.8 : *Somme et soustraction des déflexions d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations en fonction de la distance D. La vitesse du déplacement de la surface de mica est 79µm/s.*..... 90
Figure III.9 : *Evolution de la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations (100ppm), (200ppm) et (300ppm) en fonction de la distance D. La vitesse de déplacement est 79µm/s.* 91

Figure III.10 : *Evolution de la partie imaginaire de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations (100ppm), (200ppm) et (300ppm) en fonction de la distance D. la vitesse de déplacement est 79µm/s.* 92
Figure III.11 : *Evolution de la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 200ppm en fonction du cisaillement.* 94
Figure III.12 : *Module de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 200ppm mesuré avec un rhéomètre cône/plan en fonction du cisaillement, et partie réelle de la viscosité mesurée avec un AFM.* 95
Figure III.13 : *Partie réelle de la viscosité de la solution de polyacrylamide (200ppm) en fonction du cisaillement à différentes vitesses de déplacement. La courbe bleue correspond à une vitesse de déplacement de 7.9µm/s. La courbe rouge correspond à une vitesse de 39.5µm/s. Pour la courbe noire, la vitesse est de 79µm/s.* 96
Figure III.14 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes vitesses (79µm/s, 39.5µm/s et 7.9µm/s) en fonction de la distance D (distance entre la surface de la sphère et la surface plane de mica).* 97
Figure III.15 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 100ppm de concentration en fonction de la distance D à différentes vitesses de déplacement. La courbe bleue correspond à une vitesse de déplacement de 79µm/s. La courbe rouge correspond à une vitesse de 39.5µm/s. La courbe noire correspond à une vitesse de 7.9µm/s.* 98
Figure III.16 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 100ppm de concentration en fonction de la distance D à différentes vitesses de déplacement de la surface de mica vers la sphère du levier. La courbe bleue correspond à une vitesse de déplacement de 7.9µm/s. La courbe rouge correspond à une vitesse de 39.5µm/s. La courbe violette correspond à une vitesse de 79µm/s.* 99
Figure III.17 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide de différentes concentrations (100ppm, 200ppm et 300ppm) en fonction de la distance D à la vitesse de déplacement de la surface de mica vers la sphère du levier de 79µm/s.* 100
Figure IV.1 : *Schéma du montage expérimental. F_y est la force horizontale appliquée sur la surface inférieure de la sphère, F_z est la force verticale qui agit sur l'extrémité du levier, Z est la déflexion verticale du levier, D est la distance entre la sphère et la surface plane de mica et R est le rayon de la sphère.* 106
Figure IV.2 : *Déflexion verticale du levier induit par la force horizontale Fy.* 111
Figure IV.3 : Relevé de la fonction de transfert d'un système linéaire…….111
Figure IV.4 *: Elément piézoélectrique composé de deux parties.* 113
Figure IV.5 : *Réponse en amplitude des deux éléments piézoélectriques en fonction de la fréquence de l'oscillation.* 115

Figure IV.6 *: Evolution de la partie réelle et imaginaire du module de cisaillement pour la solution de polyacrylamide de concentration 500ppm et de mélange eau-glycérol 50% en volume. La distance D est de 2µm. La courbe noire et la courbe verte sont respectivement les parties imaginaires et réelles du module de cisaillement pour le mélange eau-glycérol. La courbe rouge et la courbe bleue sont successivement les parties réelles et imaginaires du module de cisaillement pour la solution de polyacrylamide*…….116

Figure IV.7 : *Viscosité d'une solution de polyacrylamide de concentration 500pmm et d'un mélange eau-glycérol 50% en volume en fonction de la fréquence. La distance D est de 2µm. La courbe rouge correspond au mélange eau/glycérol et la courbe bleue correspond à la solution de polyacrylamide.* 117

Figure IV.8 *: Partie réelle et partie imaginaire de la viscosité du décanol (fluide newtonien) à différentes vitesses de déplacement horizontal (V_y=85µm/s et 147µm/s). La vitesse de déplacement vertical V_z est 1.6µm/s. Les courbes bleue et verte sont des parties inélastiques de la viscosité, alors que les courbes rouge et noire sont des parties élastiques de la viscosité.* 118

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Valeurs du rayon de la sphère mesurées en trois régions différentes……48
Tableau II.2 : Nombre de Reynolds pour différentes valeurs des vitesses de la sphère……56
Tableau II.3 : Résultats des fits……69
Tableau III.1 : Constante de temps du modèle de Carreau à différentes concentrations d'une solution de Polyacrylamide et eau-NaCl……86
Tableau IV.1 : Valeurs mesurées de l'amplitude et de la phase en fonction des fréquences pour la correction des mesures……114

Introduction générale

La thèse se déroule dans le cadre d'un projet de recherche qui a pour but général d'améliorer la connaissance des propriétés rhéologiques de fluides complexes. La compréhension et le contrôle rhéologique des fluides complexes constituent des enjeux clés pour des nombreuses applications (domaine de l'agroalimentaire, de l'industrie des bitumes, des matériaux, de la cosmétique et de la lubrification). Afin de répondre à la question simple ‘‘ comment coule ce type de fluide ? ’’, il est nécessaire de connaitre les comportements de fluides complexes au voisinage d'une surface, et dans une géométrie qui fait intervenir leur écoulement. Pour répondre à ces besoins, quatre laboratoires de recherche sont rassemblés dans le projet MicRhéo financé par le programme ANR PNANO afin de trouver des méthodes de caractérisations appropriées : l'IMS (laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système, Bordeaux), le LOMA (Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux), LOF (Laboratory Of the Future, Bordeaux), et le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, Toulouse). Les dispositifs expérimentaux réalisés au sein de ce projet MicRhéo sont des « microrhéomètres » à base de microleviers (appelé aussi micropoutres). L'utilisation de microleviers en milieu liquide sert de capteur capable de mesurer les propriétés rhéologiques de fluides complexes en situation de confinement ou d'écoulement comme lorsqu'ils sont utilisés dans les dispositifs de microfluidique.

Les fluides complexes sont des systèmes qui possèdent différentes échelles de tailles caractéristiques (macro : la taille de l'échantillon de fluide, méso : la taille de la structure du fluide et micro : la taille des molécules du fluide), celles-ci rendent la compréhension et la modélisation des propriétés mécaniques de ces fluides très difficiles. Lorsque les fluides complexes sont soumis à un écoulement, de nombreux phénomènes physiques se produisent. L'existence d'une solution de polymère sous un cisaillement imposé va, par exemple, changer de structure interne. En effet, les chaines de polymères se désenchevêtrent, elles s'alignent et s'allongent dans l'écoulement, ce qui entraine la diminution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Ce phénomène a été largement étudié dans la littérature, le rhéomètre classique cône/plan est l'une des techniques standard permettant de déterminer les propriétés rhéologiques d'un fluide complexe. Un des buts du projet MicRhéo est d'élargir la gamme de fréquence de caractérisation des rhéomètres classiques qui ne fonctionnent qu'à basse fréquence et également de pouvoir faire des caractérisations en utilisant une quantité de fluide plus petite. La contribution de cette thèse dans ce projet MicRhéo concerne l'étude des comportements d'un fluide confiné entre deux surfaces solides très proches (comme dans les

microcanaux de la microfluidique). Pour cela, le fluide est placé entre une surface solide plane et la surface d'une sphère collée à l'extrémité d'un microlevier d'un microscope à force atomique (AFM). La mesure de la force hydrodynamique de pincement exercée sur la surface de la sphère permet de mesurer la viscosité et d'extraire le comportement viscoélastique du fluide. Cette méthode, qui ne nécessite l'utilisation que de très petits volumes de fluides, permet aussi de caractériser les fluides complexes en fonction du taux de cisaillement imposé et en fonction de la distance entre les deux surfaces solides.

Cette thèse se divise en quatre parties :

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation des notions rhéologiques des fluides complexes. Les différentes techniques abordées dans la littérature qui permettent d'effectuer les mesures rhéologies d'un fluide, comme le rhéomètre classique et les techniques de microrhéologie, sont exposées. L'AFM (Atomic Force Microscopy) étant l'outil de base des méthodes de mesures rhéologiques développées dans cette thèse son principe est également rappelé à la fin de ce premier chapitre.

Dans un **second chapitre**, nous décrivons les montages expérimentaux utilisés, et les étapes préparatoires qui précédent l'étude rhéologique d'un fluide complexe. Le principe de mesure que nous avons utilisé et qui consiste à déplacer le fluide déposé sur une surface solide vers le levier qui est immergé dans le fluide, est ensuite présenté. Enfin, nous expliquons les modèles analytiques qui permettent de déterminer les propriétés rhéologiques des fluides étudiés.

Dans le **chapitre III**, nous présentons d'abord le principe du rhéomètre classique cône/plan utilisé classiquement pour les mesures rhéologiques de fluides non-newtoniens tels que par exemple une solution de polyacrylamide. Nous montrons ensuite les mesures réalisées avec notre principe basé sur l'approche et le retrait d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM. Une comparaison entre les deux méthodes est enfin faite.

Le **dernier chapitre** explique l'utilisation d'une autre méthode de mesure rhéologique qui est basée sur l'oscillation du fluide étudié dans le plan d'une surface plane en vis-à-vis du levier d'AFM. Les résultats obtenus avec cette méthode sont ensuite commentés.

En **conclusion**, nous présentons un bilan des méthodes proposées dans cette thèse pour mieux comprendre et mesurer les propriétés rhéologiques des fluides newtoniens et complexes. Des perspectives pour la poursuite de ses travaux menés en 3 ans sont également listées.

I Chapitre I : Mesures rhéologiques

I.1 Introduction

Le terme ‘rhéologie’ a été utilisé pour la première fois en 1929 par Eugène Cook Bingam. Il provient des deux racines grecques : ‘rhéo’ qui signifie ‘couler’ et ‘logos’ qui signifie ‘l’étude’. La rhéologie est la science qui traite de l’écoulement, des déformations, et plus précisément de la viscosité des matériaux sous l’action de différentes contraintes [1, 2]. C’est une discipline de la science qui consiste à caractériser l’ensemble des matériaux, que ce soit des liquides ou des solides : ceci donne une idée des nombreuses disciplines scientifiques qui sont susceptibles d’être impliquées [3]. La portée de cette discipline est actuellement plus large qu’il y a quelques années grâce aux progrès significatifs qui ont été accomplis en biorhéologie, en rhéologie des polymères et en rhéologie des suspensions [4-6].

Les cas « simples » d’étude en rhéologie sont les solides élastiques hookéens et les liquides visqueux newtoniens. En pratique, la rhéologie s’intéresse surtout aux matériaux dits « complexes » dont le comportement se situe entre celui d’un solide élastique et celui d’un liquide visqueux. L’asphalte, les lubrifiants, les peintures, les plastiques et le caoutchouc sont des exemples de fluides complexes. Les fluides, newtoniens ou complexes, interviennent dans de nombreuses applications de notre vie quotidienne. Ils interviennent notamment dans les domaines de l’agroalimentaire, de l’industrie des bitumes et des peintures. La différence entre les différents produits est souvent due aux différents mécanismes d’écoulement. Un liquide de faible viscosité ne s’écoule pas de la même façon qu’une solution de polymère. La plupart des liquides possèdent à la fois des propriétés élastiques et visqueuses : on parle de fluides complexes et de propriétés viscoélastiques. La rhéologie concerne l’étude de l’ensemble de ces propriétés viscoélastiques. Lorsqu’un fluide complexe est soumis à un écoulement, il existe un couplage entre la structure du fluide et l’écoulement, par exemple une chaine de polymère s’allonge et s’aligne dans un écoulement ce qui entraine une diminution de sa viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

Cette thèse s’intéresse à la compréhension des propriétés rhéologiques des fluides complexes afin d’améliorer les connaissances dans ce domaine et plus particulièrement à l’échelle microscopique en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). Afin de comprendre l’écoulement d’un fluide dans les systèmes de microfluidique, il est nécessaire de connaitre les propriétés mécaniques de ce fluide aux échelles micro et nanométriques.

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps quelques définitions et notions rhéologiques. Ensuite les méthodes classiques de rhéologie ainsi que des méthodes récentes de microrhéologie seront présentées. Enfin le fonctionnement du microscope à force atomique sera rappelé brièvement et l'objectif général de la thèse sera exposé.

I.2 Solide élastique et fluide newtonien

Comme il a été précisé dans l'introduction de ce chapitre, un liquide complexe se situe entre deux états de la matière qui peuvent être facilement distingués : les solides élastiques dont les comportements suivent la loi de Hooke publiée en 1678, et les fluides visqueux dont les comportements suivent la loi de Newton.

I.2.1 Loi de Hooke

L'élasticité est une des caractéristiques essentielles d'un solide. Cette loi a été énoncée par Robert Hooke. Le comportement élastique d'un solide de Hooke est tel que la déformation du matériau varie linéairement en fonction de la contrainte appliquée. L'équation qui décrit le comportement d'un solide élastique s'écrit donc sous la forme :

$$\sigma = G\gamma \tag{I.1}$$

Où σ (N.m^{-2}) est la contrainte de cisaillement appliquée (force par unité de surface), $\gamma = \frac{u}{d}$ est la déformation sans unité (Figure I.1), u (m) est le déplacement du plan qui est soumis à la contrainte, d (m) est l'épaisseur du matériau et G (Pa) est le module de cisaillement.

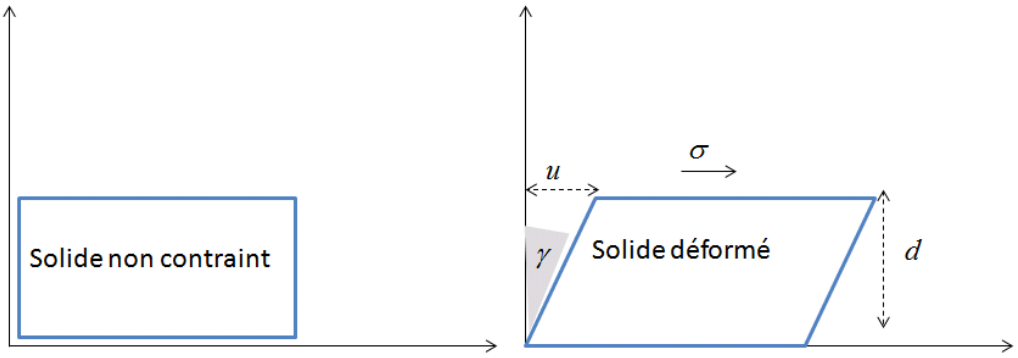


Figure I.1 : *Déformation de cisaillement d'un solide élastique sous l'action d'une contrainte de cisaillement.*

En se basant sur la loi de Hooke, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée. En effet, si on supprime la contrainte, la déformation s'annule : le corps retrouve sa forme

initiale, cela signifie qu'il a gardé en mémoire son état antérieur. On peut schématiser la loi de Hooke par un ressort (analogie avec $F = kx$) comme indiqué sur la Figure I.2.

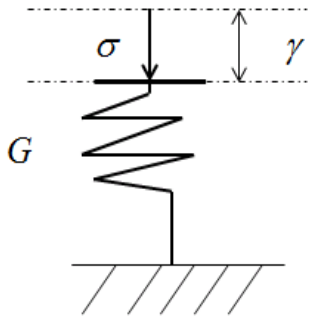


Figure I.2 : *Modèle de Hooke qui correspond à d'un ressort.*

I.2.2 Loi de Newton

La théorie de Newton suppose que l'écoulement des liquides est un écoulement laminaire, et que le gradient de vitesse ou le taux de cisaillement varie linéairement avec la contrainte appliquée sur le liquide [7]. Ceci s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \tag{I.2}$$

Où σ est la contrainte de cisaillement appliquée, η est la viscosité dynamique du fluide et $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement.

Considérons un liquide au repos entre deux plans parallèles (voir Figure I.3), le plan inférieur est au repos (plan fixe) et le plan supérieur est soumis à un déplacement parallèle au plan à une vitesse constante $\vec{V}_0$. Sous l'effet du cisaillement et en régime laminaire, le liquide peut être modélisé par des couches infiniment minces parallèles aux plans solides et parallèles entre elles, animées de vitesses variant linéairement de 0 pour la couche en contact avec la surface fixe à $\vec{V}_0$ pour la couche en contact avec la surface du plan mobile (supérieur dans le cas de la figure). La déformation du fluide se fait par glissement successif des couches les unes sur les autres par frottement, sans transport de matière d'une couche à l'autre mais juste par un transport de la quantité de mouvement, d est la distance qui sépare les deux plans et u est le déplacement du plan qui est soumis à un mouvement.

La dérivée de la déformation par rapport au temps se définit comme le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \tag{I.3}$$

Le taux de cisaillement n'est autre que la variation de la vitesse en fonction de l'épaisseur et aussi appelé vitesse de cisaillement et par abus de langage on dit parfois cisaillement : il s'agit donc également dans cette configuration du gradient de vitesse : il s'agit donc également dans cette configuration du gradient de vitesse qui s'écrit sous la forme:

$$\dot{\gamma} = \frac{V_0}{d} \tag{I.4}$$

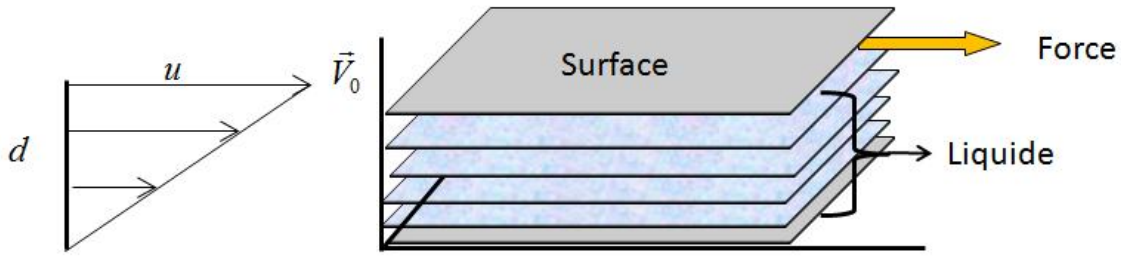


Figure I.3 : *Liquide entre deux plans sous cisaillement. Le plan supérieur est en mouvement à une vitesse par rapport à celle du plan du bas et d est la distance séparant les deux plans.*

La force tangentielle par unité de surface est définie comme étant la contrainte de cisaillement [8] σ qui s'exprime en Pascal (Pa).

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{I.5}$$

Où F (N) est la force appliquée sur la surface S (m^2).

La viscosité dynamique η donne une information importante sur la structure du fluide et sur les interactions moléculaires. η s'exprime en Poiseuille (Pl) ou en Pascal.seconde (1 Pa.s = 1 Pl), mais l'unité la plus couramment utilisée est le Poise (P), ou le centiPoise (cP) : 1 cP est égal à 10^{-3} Pa.s il s'agit de la viscosité de l'eau. La viscosité dynamique d'un fluide représente sa résistance à l'écoulement. La viscosité cinématique est le quotient de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide :

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \tag{I.6}$$

Elle est généralement exprimée en stokes (St), mais dans la pratique vu les ordres de grandeur c'est le centistokes (cSt) qui est le plus souvent utilisé (la viscosité cinématique de l'eau est 1 cSt). L'unité légale (moins usuelle) est le m^2/s = 104 St. La viscosité cinématique donne une information sur la capacité à percoler, c'est-à-dire pour des fluides sous-pressions, leur capacité à traverser un milieu poreux. La masse volumique est en $kg.m^{-3}$.

Dans la suite de cette thèse, lorsqu'il sera question de viscosité sans précision particulière il s'agira de la viscosité dynamique.

Nous pouvons schématiser la loi de Newton par un amortisseur comme indiqué sur la Figure I.4.

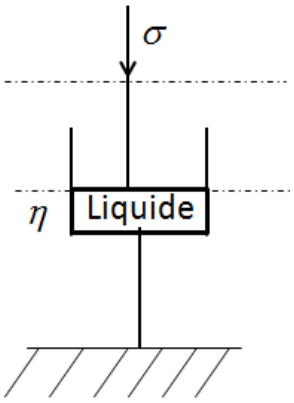


Figure I.4 *: Modèle newtonien qui correspond à un amortisseur.*

Un fluide est considéré comme newtonien si à pression et à température constante, les contraintes appliquées sur ce fluide sont proportionnelles aux vitesses de cisaillement comme dans l'équation I.2, la viscosité de ce fluide est constante et est indépendante des contraintes appliquées.

I.3 Fluide complexe

I.3.1 Fluide non-newtonien

Un fluide est qualifié de complexe ou de non-newtonien s'il ne satisfait pas à une ou plusieurs caractéristiques du fluide newtonien. Le fluide complexe possède une structure interne de taille caractéristique mésoscopique entre l'échelle moléculaire et la taille de l'échantillon. Cette structure confère aux fluides complexes des propriétés intermédiaires entre celle du fluide simple visqueux et du solide purement élastique. La compréhension des caractéristiques d'écoulement de ce type de produits nécessite une étude de la réponse de ces fluides lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement déterminé.

Cependant, Maxwell a remarqué en 1867 que tous les fluides sont viscoélastiques c'est-à-dire que leur comportement ressemble au comportement d'un solide élastique et à celui d'un liquide visqueux pendant une durée très courte. Plus précisément, la manifestation d'une goutte d'eau ne se produit pas de la même façon qu'une boule de silicone nommée « Silly Putty » à la même échelle. Quand la goutte d'eau tombe au sol elle s'étale rapidement sans rebondissement. Par contre, une boule de « Silly Putty » va rebondir plusieurs fois, comme une balle de ping-pong à cause de l'élasticité, avant de s'étaler après un certain temps. Cet exemple montre que l'eau ne réagit pas de la même manière que le silicone, l'eau se comporte comme un fluide newtonien alors que le silicone se comporte comme un solide élastique pendant un temps très court comparable à la durée de l'étalement de la goutte d'eau lorsqu'elle touche le sol, et comme un fluide visqueux à long terme : le silicone se présente comme un fluide viscoélastique.

I.3.2 Modèle de Kelvin-Voigt et Modèle de Maxwell

Le modèle de Kelvin-Voigt et le modèle de Maxwell sont les deux modèles principaux qui permettent d'illustrer la viscoélasticité.

I.3.2.1 Modèle de Kelvin Voigt

Le modèle de Kelvin-Voigt (ou solide de Voigt) est constitué par l'association en parallèle d'un amortisseur de viscosité η et d'un ressort de complaisance J (Figure I.5). Ce modèle est approprié pour l'étude du comportement au fluage des solides viscoélastiques. On peut écrire la contrainte de l'ensemble comme la somme des contraintes de chaque branche :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v \tag{I.7}$$

Où $\sigma_e = \frac{\gamma_e}{J}$ dans la branche du ressort, $G = \frac{1}{J}$ décrit l'élasticité du matériau, γ_e est la déformation d'un solide élastique, $\sigma_v = \eta\dot{\gamma}_v$ dans la branche de l'amortisseur. Par analogie avec la tension électrique d'un circuit électrique, la déformation totale est égale à la déformation de chaque branche :

$$\gamma = \gamma_e = \gamma_v \tag{I.8}$$

L'équation différentielle rhéologique du solide Kelvin-Voigt est alors déduite d'après les équations I.7 et I.8 :

$$\sigma = G\gamma + \eta\frac{\partial\dot{\gamma}}{\partial t} \tag{I.9}$$

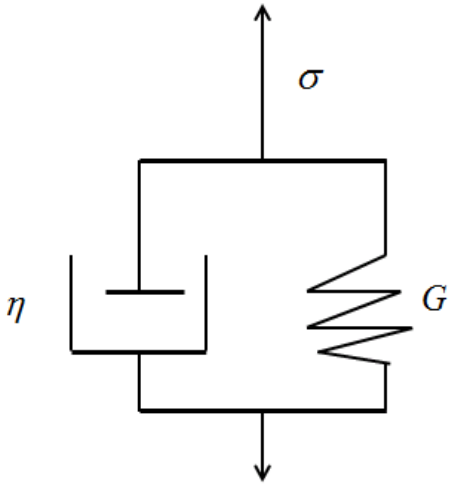


Figure I.5 : *Modèle de Kelvin pour un solide viscoélastique : association en parallèle d'un ressort de module de cisaillement et d'un amortisseur de viscosité.*

I.3.2.2 Modèle de Maxwell

Le Modèle de Maxwell (fluide de Maxwell) représente un fluide par une association en série d'un amortisseur de viscosité η et d'un ressort de complaisance J (Figure I.6.a).

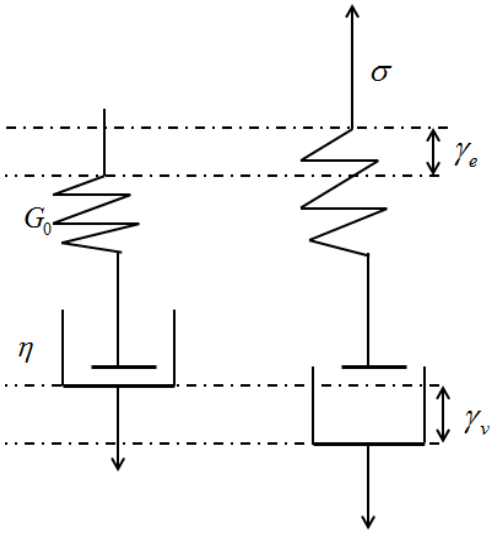


Figure I.6 *: Modèle de Maxwell : a) association en série d'un ressort de module de cisaillement et d'un amortisseur de viscosité. b) même système soumis à une contrainte de cisaillement qui entraine une déformation.*

Ce modèle est plutôt utilisé dans le cas d'un liquide viscoélastique et il fournit une meilleure description des comportements en relaxation.

Dans le cas du modèle de Maxwell illustré dans la Figure I.6.b, les déformations élastiques et visqueuses [9] s'additionnent et les contraintes sont identiques :

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \tag{I.10}$$

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_v \tag{I.11}$$

L'équation rhéologique de Maxwell est alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G_0} \tag{I.12}$$

Ce qui s'écrit aussi :

$$\sigma + \tau\dot{\sigma} = \eta\dot{\gamma} \tag{I.13}$$

avec $\tau = \frac{\eta}{G_0}$. Ce terme est analogue avec le temps caractéristique *RC* d'un circuit électrique constitué d'une résistance *R* et d'un condensateur *C* en parallèle ou en série, c'est donc le rapport entre la viscosité et le module élastique, τ s'appelle en rhéologie le temps de relaxation, il caractérise l'évolution temporelle de la réponse du fluide. Autrement dit, c'est le temps typique pendant lequel le matériau garde la mémoire de sa forme initiale après le début de l'écoulement. Après ce temps le matériau 'oublie' sa forme initiale et la structure microscopique se réarrange au cours du temps.

Pour prédire le comportement d'un fluide au cours d'un écoulement il s'agit donc de connaitre un temps caractéristique de la déformation et de le comparer avec le temps de relaxation de la structure. Ces deux temps peuvent être comparés à travers le nombre de Deborah D_e appelé aussi le nombre de Weissenberg W_i qui est un nombre sans dimension tel que:

$$W_i = D_e = \dot{\gamma}\tau \tag{I.14}$$

Pour D_e <1, le matériau se comporte comme un liquide, pour D_e >1, le matériau se comporte comme un solide. Pour l'eau le temps de relaxation est $10^{-2} s$, et pour certains polymères le temps de relaxation est de quelques secondes. L'existence de différence de contraintes normales dans certains liquides non-newtoniens est à l'origine de phénomènes spectaculaires tels que l'effet Weissenberg ou gonflement de jet. A titre d'exemple considérons un liquide qui présente une différence importante de contraintes normales lors d'un écoulement de cisaillement (par exemple une solution de polyacrylamide dans du glycérol [10]). Pour observer l'effet de Weissenberg il suffit de tourner une tige cylindrique plongée dans ce

liquide afin de voir que le liquide remonte le long de la tige. Par contre pour un liquide newtonien tel que l'eau, le liquide se creuse autour de la tige par inertie [11].

I.3.3 Cas d'un cisaillement sinusoïdal

En imposant à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée ω, le régime s'appelle régime harmonique permanent. Au cours de ce mouvement périodique, la contrainte σ et la déformation γ évoluent sinusoïdalement au cours du temps avec la même pulsation ω mais en présentant un certain déphasage l'une par rapport à l'autre. A partir de l'analyse des signaux sinusoïdaux de contrainte et de vitesse de cisaillement, nous pouvons définir des grandeurs viscoélastiques dynamiques qui caractérisent l'échantillon.

Supposons que l'échantillon soit soumis à une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 et de pulsation ω :

$$\gamma = \gamma_0 e^{j\omega t} \tag{I.15}$$

La contrainte sinusoïdale prend la forme :

$$\sigma = \sigma_0 e^{j(\omega t+\phi)} \tag{I.16}$$

On considère le rapport entre la contrainte et la déformation que l'on note G^* :

$$G^* = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma(\omega)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{j\phi} \tag{I.17}$$

Ce rapport est appelé rapport de rigidité ou module de cisaillement complexe ayant un module et une phase ϕ qui est le déphasage entre la contrainte et la déformation.

En pratique, on préfère utiliser les deux grandeurs de rhéologie dynamique qui sont la partie réelle G' et imaginaire G'' du module de cisaillement.

$$G^* = G' + jG'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{j\phi} \tag{I.18}$$

En séparant la partie réelle et imaginaire du module de cisaillement :

$$G' = G_0 \cos\phi \tag{I.19}$$

Et

$$G'' = G_0 \sin\phi \tag{I.20}$$

G' et G'' décrivent respectivement les propriétés élastiques et visqueuses du fluide et ces modules sont d'ailleurs appelés module élastique pour G' et module visqueux pour G''. Le déphasage ϕ est relié à ces deux modules par la relation :

$$\tan\phi = \frac{G''}{G'} \tag{I.21}$$

Le déphasage ϕ joue le rôle d'un indicateur très précieux du partage entre les propriétés élastiques et visqueuses d'un fluide. ϕ et $\tan\phi$ sont appelés respectivement l'angle de perte et la tangente de perte.

En remplaçant les équations I.15 et I.16 dans l'équation I.13 du modèle de Maxwell, on obtient l'expression suivant e:

$$\sigma_0 e^{j\phi}(1+\tau\omega j) = \eta\omega\gamma_0 j \tag{I.22}$$

La séparation des parties réelles et imaginaires de l'équation I.22 permet d'obtenir le cosinus et le sinus de l'angle ϕ en fonction de la pulsation et du temps de relaxation :

$$\cos\phi = \frac{\tau^2\omega^2}{1+\tau^2\omega^2} \tag{I.23}$$

$$\sin\phi = \frac{\tau\omega}{1+\tau^2\omega^2} \tag{I.24}$$

En remplaçant des équations I.23 et I.24 dans les équations I.19 et I.20 il est alors possible d'obtenir les expressions de la partie réelle G' et de la partie imaginaire G'' du module de cisaillement :

$$G' = \frac{G_0\tau^2\omega^2}{1+\tau^2\omega^2} \tag{I.25}$$

$$G'' = \frac{G_0\tau\omega}{1+\tau^2\omega^2} \tag{I.26}$$

Sur la Figure I.7, est représenté un exemple de l'allure de l'évolution de la partie réelle G' et de la partie imaginaire G'' du module complexe de cisaillement en fonction des fréquences [12] pour un fluide viscoélastique dans le cas du modèle de Maxwell. A basse fréquence le fluide se comporte comme un fluide visqueux, le module de perte est largement plus élevé que celui de conservation G'. Le module de perte augmente linéairement avec la fréquence, tandis que le module de conservation varie comme le carré de la fréquence. Lorsque la fréquence augmente, le module de conservation tend vers un plateau, et le module de perte diminue, le fluide se comporte donc comme un solide élastique. Lorsque G' et G'' se croisent, il s'agit d'une zone de transition de l'écoulement et la pulsation correspondante est $\omega = \frac{1}{\tau}$.

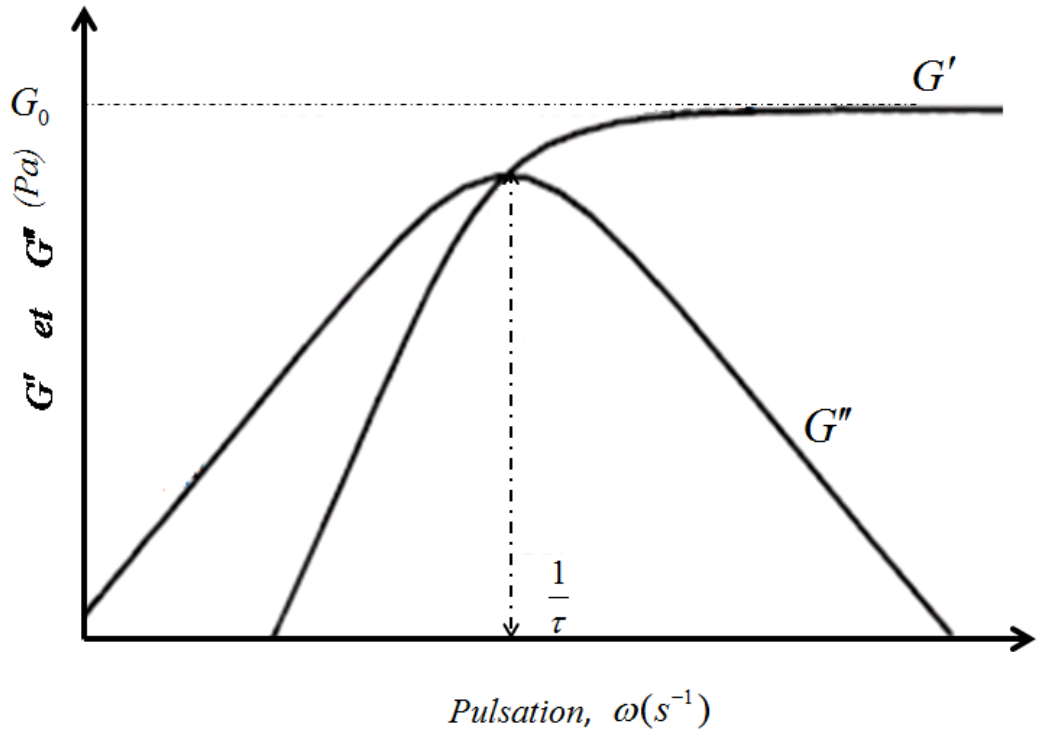


Figure I.7 : *Comportement du fluide de Maxwell en fonction de la pulsation (log, log).*

La viscosité complexe et le module de cisaillement complexe sont reliés entre eux par l'équation suivante :

$$\eta^* = \frac{G^*}{j\omega} = \eta' - j\eta'' \tag{I.27}$$

Les composantes η' et η'' sont positives. Leurs expressions sont :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \tag{I.28}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \tag{I.29}$$

Comme nous avons mentionné, il y a plusieurs types de fluides : les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens. La Figure I.8 nous montre les différents comportements de fluides en traçant la contrainte en fonction du cisaillement : pour les fluides newtoniens il y a proportionnalité entre ces grandeurs ce qui n'est pas le cas pour les autres fluides pour lesquels une variation du taux de cisaillement entraine une variation de la viscosité. Voici ci-dessous les différents types de fluides non-newtoniens représentés sur la Figure I.8.

Fluides rhéoépaississants

Un fluide rhéoépaississant (« shear–thickening fluid » encore appelé dilatant) est défini par l'augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement. Le comportement d'un fluide rhéoépaississant est très rarement observé dans la vie quotidienne. Le changement de la viscosité d'un fluide rhéoépaississant en fonction du cisaillement est représenté sur la Figure I.8 par la courbe (a) dont la concavité de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement est tournée vers le haut : ceci signifie que la viscosité de ce fluide augmente lorsque le taux de cisaillement augmente.

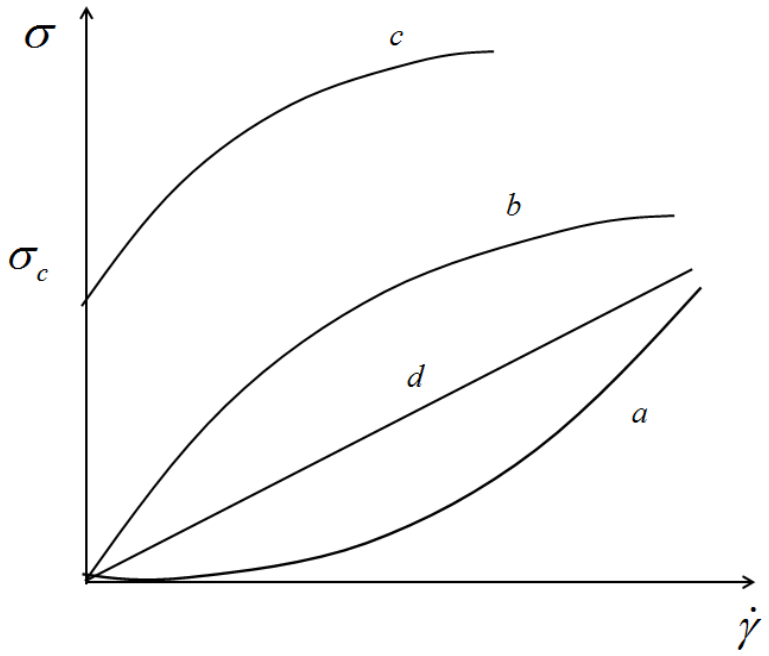


Figure I.8 *: Allure des rhéogrammes (contrainte en fonction du taux de cisaillement) pour différents type de fluides. (a) cas d'un fluide rhéoépaississant, (b) cas d'un fluide rhéofluidifiant, cas d'un fluide à seuil, (d) cas d'un fluide newtonien.*

Fluides rhéofluidifiants

Le comportement rhéofluidifiant « shear-thinning fluid » en anglais, appelé aussi pseudo-plastique, est défini par la diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est le cas de la grande majorité des fluides comme le sang, les shampooings, les solutions de polymères de masse moléculaire élevée, et autre. Concernant les solutions de polymères, l'interprétation de la décroissance de la viscosité est expliquée par les changements des

structures moléculaires des solutions de polymères pour lesquels le fluide devient moins visqueux. La courbe (b) sur la Figure I.8 représente le cas d'un fluide rhéofluidifiant.
De nombreux modèles existent reliant la viscosité au taux de cisaillement pour expliquer les comportements des fluides rhéofluidifiants pendant l'écoulement. Le modèle de Cross [13] et le modèle de Carreau, expliqués dans le chapitre III, constituent deux exemples très significatifs de ce type de modèles.

Fluide à seuil

Le fluide à seuil (appelé plastique) ne s'écoule qu'à partir d'une certaine contrainte appelée contrainte seuil. Pour $\sigma < \sigma_c$, le taux de cisaillement appliqué sur le fluide est nul : il ne s'écoule pas et il se comporte comme un solide élastique de viscosité infinie. L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'un fluide à seuil est représentée par la courbe (c) de la Figure I.8. Parmi les fluides considérés comme fluides à seuil, on trouve les matériaux mou vitreux (mousses, émulsions concentrées, suspensions colloïdales…).
Le modèle classique le plus simple qui décrit le comportement rhéologique d'un fluide à seuil est le modèle de Bingham [14] représenté à travers le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \sigma > \sigma_C \\ \sigma = \sigma_c + m\dot{\gamma} & \sigma < \sigma_C \end{cases} \tag{I.30}$$

Où σ_c est la contrainte critique, *m* est une constante.

Dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant à seuil, un autre modèle décrit les comportements rhéologiques de ce fluide, comme indiqué ci-après:

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \sigma > \sigma_C \\ \sigma = \sigma_c + m\dot{\gamma}^n & \sigma < \sigma_C \end{cases} \tag{I.31}$$

Ce modèle en loi de puissance s'appelle le modèle de Herschel Bulkley.

I.4 Mesure classique de rhéologie

En vue de comprendre les comportements d'un fluide complexe, les mesures rhéologiques classiquement faites en utilisent un viscosimètre ou un rhéomètre : il s'agit de méthodes de mesure rapides et pratiques.

I.4.1 Viscosimètre

Le viscosimètre est un appareil de mesure de la viscosité des fluides. Il existe plusieurs types de viscosimètre cités dans la littérature [15-18] comme le viscosimètre à corps chutant, le viscosimètre à corps vibrants et le viscosimètre à tube capillaire.

Les **viscosimètres à corps chutant** sont généralement utilisés pour effectuer des mesures relatives en mesurant le temps de chute libre d'un corps solide dans un liquide sous l'influence de la gravité. Les viscosimètres les plus courants sont ceux à bille chutant verticalement ou à bille roulant sur un plan incliné.

D'autre part, les **viscosimètres à corps vibrants** consistent à caractériser les déformations d'un corps solide (fil, lame) immergé dans un liquide. La viscosité du liquide sera calculée à partir des déformations apportées sur le solide par un courant électrique alternatif en présence d'un champ magnétique.

Les **viscosimètres à tube capillaire** ont comme avantages la simplicité de construction et l'utilisation sous pression atmosphérique. Le principe de ces viscosimètres est basé sur l'application de l'équation de poiseuille qui permet de calculer la viscosité d'un liquide qui s'écoule dans un tube circulaire de faible section à partir de son champ de vitesse, de la section du canal et d'autres paramètres connus. Le viscosimètre d'Oswald, qui va être présenté ci-après, constitue un exemple significatif de ce type de viscosimètre.

Le viscosimètre d'Oswald est principalement utilisé pour la mesure de la viscosité des liquides newtoniens. Le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure I.9. Il est basé sur la mesure de la durée de passage d'un volume V du liquide entre les deux points A et B de la colonne en verre (voir Figure I.9). Dans un tel tube, le liquide newtonien s'écoule sous l'effet de la pesanteur. La viscosité dynamique se déduit, alors de la loi de Poiseuille simplifiée [19] :

$$\eta = \frac{\pi}{8}\frac{R_i^4}{V}\rho g t \tag{I.32}$$

Où R_i est le rayon capillaire, g est l'accélération de la pesanteur, ρ la masse volumique du fluide, et t le temps de passage du liquide entre les deux points A et B.



Figure I.9 : *Viscosimètre à tube capillaire (viscosimètre d'Ostwald).*

I.4.2 Rhéomètre

Le rhéomètre est un appareil conçu spécialement pour mesurer les propriétés rhéologiques des fluides [20, 21]. Ils permettent une caractérisation plus complète en termes de viscosité, de plasticité (seuil d'écoulement) et d'élasticité.

Un rhéomètre est constitué d'un axe de rotation lié à un moteur qui peut être soit à vitesse imposée, soit à un couple imposé et d'une cellule de mesure. La cellule est composée d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). Le fluide à étudier est confiné entre le rotor et le stator dans une zone appelés entrefer. Les écoulements sont bien définis, utilisant généralement les géométries de cylindres coaxiaux 'ou cellule de couette' (Figure I.10.a), plan-plan (Figure I.10.b) ou cône-plan (Figure I.10.c). Les trois grandeurs expérimentales qui entrent en jeu lors de la mesure sont le couple mécanique appliqué (mesuré), la vitesse angulaire ω de rotation du rotor et l'angle de rotation du rotor mesuré à partir de la position au repos.

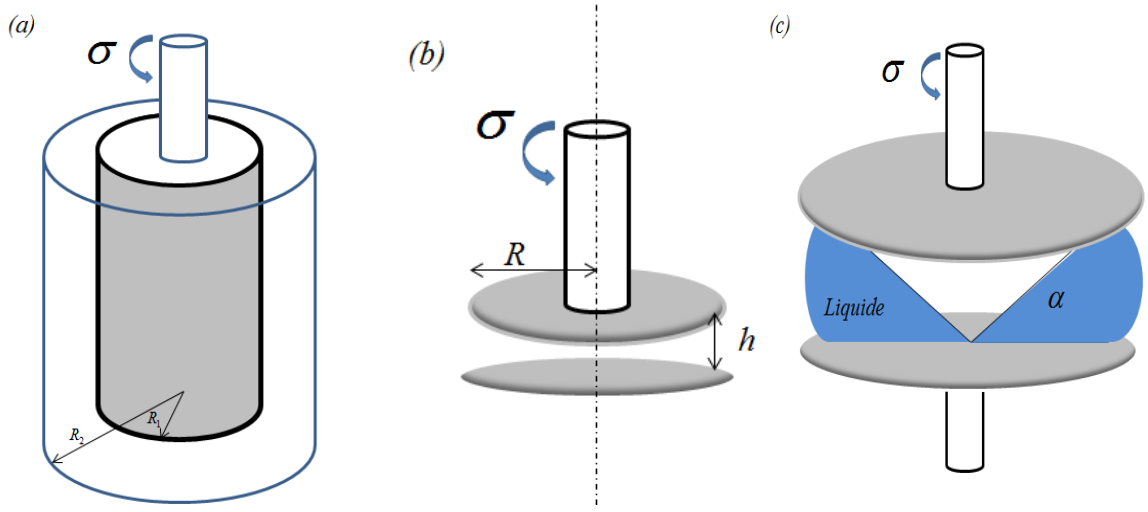


Figure I.10 : *Différente géométrie de cellule de rhéomètre (a) géométrie d'un rhéomètre rotatif cylindrique coaxial (cellule de couette) dans lequel le fluide est logé dans l'entrefer des deux cylindres, (b) géométrie d'un rhéomètre plan-plan dans lequel le fluide.*

I.4.2.1 Rhéomètre rotatif de géométrie coaxiale

Ce rhéomètre (Figure I.10.a) est constitué de deux cylindres coaxiaux (le cylindre intérieur de rayon R_1, le cylindre extérieur de rayon R_2, et de hauteur *h*). Le fluide se trouve entre ces deux cylindres où l'écoulement va se produire par la rotation du cylindre intérieur (le cylindre extérieur reste fixe). On peut imposer une vitesse angulaire et mesurer le moment du couple appliqué ou bien appliquer un couple donné et mesurer la vitesse angulaire. Dans le cas où le rayon intérieur R_1 et le rayon extérieur R_2 sont proches, on définit le rayon moyen : $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$. Les taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte σ sont homogènes dans toute la zone d'entrefer et ils peuvent être calculés pour un fluide newtonien à l'aide des équations suivantes:

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\pi R^2 h} \tag{I.33}$$

Et

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi R_2 \Omega}{R_2 - R_1} \tag{I.34}$$

Où Ω est la vitesse de rotation du cylindre intérieur et Γ est le moment de couple.

I.4.2.2 Rhéomètre plan-plan

Dans le cas d'un rhéomètre plan-plan, le fluide est confiné entre deux disques circulaires de même rayon *R* coaxiaux et séparés par un entrefer d'épaisseur *h* comme illustré sur la Figure I.10.b. Le disque inférieur est fixe, l'écoulement est généré par la rotation du disque supérieur. La description de l'écoulement du fluide confiné est compliquée car la contrainte et le taux de cisaillement ne sont pas uniformes en tous points de l'entrefer, ils dépendent de la distance qui sépare le point sur lequel on fait les mesures de l'axe de rotation. Pour cette géométrie, pour accéder aux propriétés rhéologiques du fluide étudié, l'analyse mathématique se fait dans le repère cylindrique (*r, θ, z*). Sous ces conditions, le taux de cisaillement et la contrainte s'écrivent sous la forme suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h} \tag{I.35}$$

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\pi r^3}\left(3 + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln \dot{\gamma}}\right) \tag{I.36}$$

Dans ma thèse, j'ai utilisé un autre type de rhéomètre, appelé rhéomètre à géométrie cône-plan disponible au laboratoire (Figure I.10.c). Ce rhéomètre sera détaillé dans le chapitre III. Ce rhéomètre a été utilisé pour étudier les comportements d'un fluide newtonien (mélange eau-glycérol) et d'un fluide complexe (solution PolyAcrylaMide) dans l'objectif de pouvoir comparer les résultats de nos méthodes avec des mesures faites avec un rhéomètre 'classique'.

I.4.3 Limitation de la viscosimétrie et de la rhéométrie

Avec le développement technologique, la caractérisation classique des fluides n'est pas toujours suffisante. En effet, les mesures précises, non bruitées, qui utilisent une faible quantité de réactifs, sont devenues un objectif majeur des chercheurs scientifiques. En utilisant les méthodes classiques de caractérisation comme la rhéométrie et la viscosimétrie, le volume du liquide étudié est de l'ordre de quelques millilitres selon le type de géométrie utilisée dans l'appareil de mesure. De plus, les fluides complexes qui possèdent des structures internes dont la taille mésoscopique est comprise entre la taille de la molécule et la taille de l'échantillon, peuvent induire des couplages entre la structure et l'écoulement, ce couplage entraine parfois l'apparition d'écoulement inhomogène comme dans le cas de solutions de micelles géantes par exemple [22, 23]. D'autre part, la possibilité de perturbation des mesures rhéologiques par un artéfact qui vient du phénomène de glissement qui apparait à l'interface solide liquide [24, 25] reste toujours valable dans le cas de l'utilisation d'un appareil classique

de mesure. Enfin la sollicitation du fluide à un cisaillement imposé peut être parfois limité en fréquence : par exemple dans le cas d'un rhéomètre [26] les pulsations des mesures ne peuvent varier qu'entre 0.01 rad/s et 100 rad/s. Tout ce qui précède a poussé les chercheurs à rechercher des méthodes alternatives de mesure qui ont si possible la rapidité et la simplicité des appareils classiques, mais qui fournissent la précision, la miniaturisation et une plage de fréquence plus étendue.

I.5 Microrhéologie

La microrhéologie est un sous-domaine de la rhéologie qui étudie les comportements rhéologiques de matériaux tels que les gels ou les suspensions à l'échelle micrométrique. Elle permet aussi de sonder les propriétés viscoélastiques des matériaux. On distingue deux grandes catégories de la microrhéologie : la microrhéologie passive et la microrhéologie active.

La microrhéologie passive a été largement utilisée pour étudier les propriétés mécaniques de différents fluides complexes. Le principe consiste à placer une sonde, généralement une bille micronique, au sein du matériau étudié et de suivre son déplacement afin d'en déduire la déformation locale du fluide. Le déplacement de la sonde est provoqué par les fluctuations thermiques du milieu, la sonde effectue donc un mouvement Brownien. La diffusion D_p des particules de la sonde sphérique de rayon *R* est liée à la viscosité dynamique du milieu et est gouvernée par la relation de Stokes- Einstein :

$$D_p = \frac{k_b T}{6\pi\eta R} \tag{I.37}$$

Avec k_b la constante de Boltzmann, *T* la température du milieu et *R* le rayon de la particule sonde.

Avec cette technique, il est possible de déduire les modules viscoélastiques par l'application du théorème de fluctuation, dissipation et en mesurant le déplacement quadratique moyen qui relie la relaxation des excitations thermiques de la sonde aux propriétés viscoélastiques du milieu qui l'entoure [27-29] :

$$\tilde{G}(s) = \frac{k_b T}{\pi R s \left\langle \Delta\tilde{r}^2(s) \right\rangle} \tag{I.38}$$

Où *s* est la fréquence de Laplace, $\tilde{G}(s)$ est la transformée de Laplace du module de cisaillement et $\left\langle \Delta\tilde{r}^2(s) \right\rangle$ est la transformée de Laplace du déplacement quadratique moyen.

Enfin, il faut noter que la plupart des mesures microrhéologiques passives sont essentiellement basées sur quatre techniques différentes de mesure [29-32] : diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering DLS ou quasi-elastic light scattering QELS), spectroscopie en onde diffusée (DWS : Diffusing Wave Xpectroscopy), suivi de particules par vidéo (VPT : Video Particle Tracking) et suivi de particules par laser (LPT : Laser Particle Tracking).

La microrhéologie active ressemble à la rhéologie classique car il y a également des forces extérieures appliquées sur les matériaux à étudier. La microrhéologie active est basée sur le déplacement de particules- sonde dans les matériaux par des forces extérieures qui peuvent être exercées à l'aide d'un champ magnétique ou électrique, ou à l'aide d'une pince optique, ou à l'aide d'une force micromécanique. Les techniques de microrhéologies actives permettent d'accéder au module viscoélastique des fluides. Elles permettent aussi d'appliquer des contraintes importantes sur les matériaux rigides afin de détecter les petites déformations. Les techniques de pointe de microrhéologie active sont basées sur l'utilisation de pinces magnétiques (magnetic tweezers en anglais) [33] qui produisent le déplacement des particules-sonde qui est enregistré à l'aide d'une caméra vidéo montée sur un microscope. L'utilisation d'une pince optique (optical tweezers) [34-36], qui est basée sur la réfraction d'un faisceau laser pour piéger des objets diélectriques au point de convergence de ce faisceau, est aussi une des techniques importantes dans ce domaine. Récemment, autres types de techniques de microrhéologies actives ont aussi émergées : le piezorhéomètre [30, 37] et le microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) [38, 39]. Toutes ces techniques sont utilisables pour étudier la rhéologie de fluides complexes.

Toutes les techniques de microrhéologie ont un très grand intérêt dans les caractérisations rhéologiques précises de matériaux : elles couvrent une très large gamme de fréquence par rapport aux autres techniques, comme indiqué sur la Figure I.11 sur laquelle l'échelle de fréquence des différentes techniques de microrhéologie est indiquée. Les techniques de microrhéologie sont complètement adaptées à la miniaturisation, ce qui permet la caractérisation d'un matériau donné en utilisant une très faible quantité (de l'ordre d'un microlitre). La possibilité de caractériser de faibles volumes de fluide a permis à ces techniques d'être couramment utilisées dans le domaine de la biocaractérisation [40, 41].

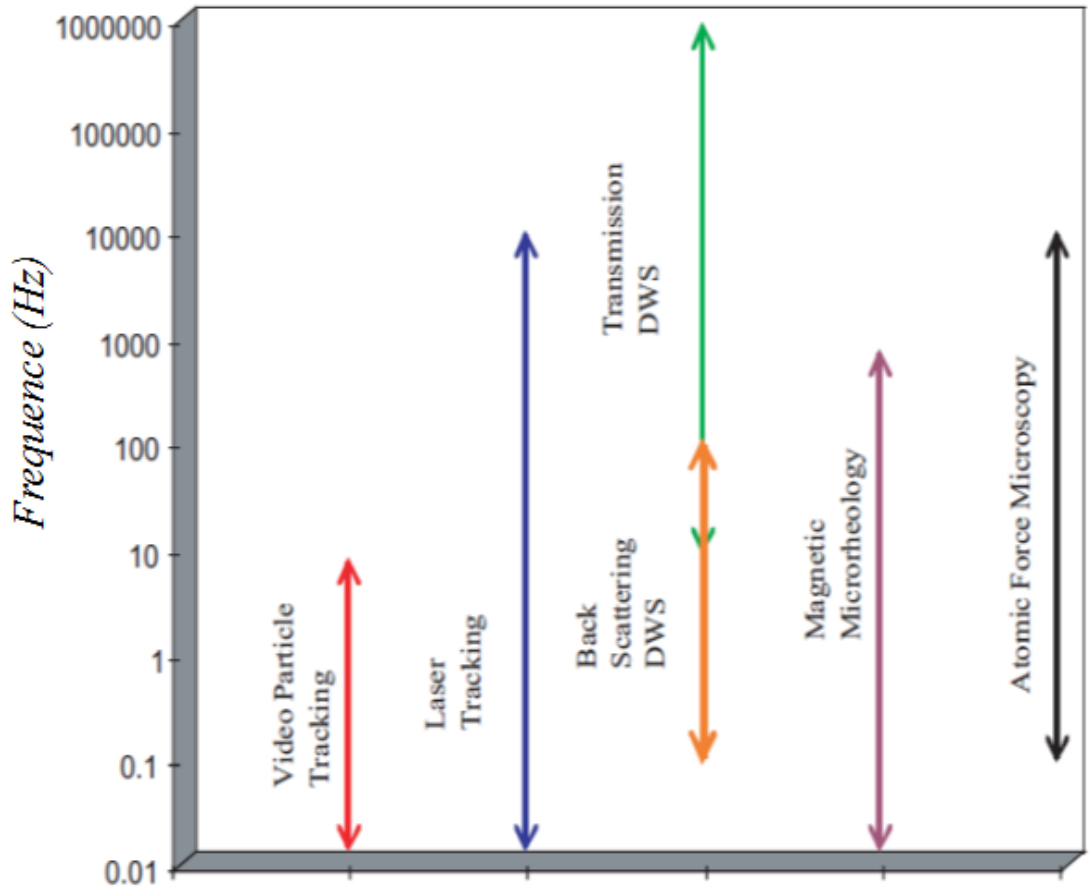


Figure I.11 : *Gammes de fréquences typiques couvertes par les différentes techniques de microrhéologie (passives et actives) [42].*

Les mesures rhéologiques qui utilisent un AFM sont basées sur la mesure du mouvement du levier d'un AFM (l'amplitude et la phase de la déflexion du levier). Dans le paragraphe suivant, nous allons brièvement expliquer le fonctionnement classique d'un AFM.

I.6 Présentation de la microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été développée initialement par *Binnig et al*. [44, 45] afin de visualiser des surfaces à l'échelle atomique. Dans un premier temps, le microscope à force atomique a été utilisé pour mesurer la topographie de la surface d'un échantillon solide. Le principe de fonctionnement d'un AFM (Figure I.12) est basé sur la mesure des interactions entre la pointe montée à l'extrémité du levier de l'AFM et la surface de l'échantillon. La pointe balaie la surface de l'échantillon avec des déplacements assurés par un élément en céramique piézoélectrique mobile dans les trois directions. Un faisceau Laser réfléchi par l'extrémité du levier traduit les interactions entre la pointe et l'échantillon. Après réflexion sur

l'extrémité du levier, le faisceau est réfléchi par un miroir qui le dirige vers un système de détection à quatre photodiodes relié, à son tour, à l'écran d'un ordinateur qui affiche les courbes et les images correspondantes.

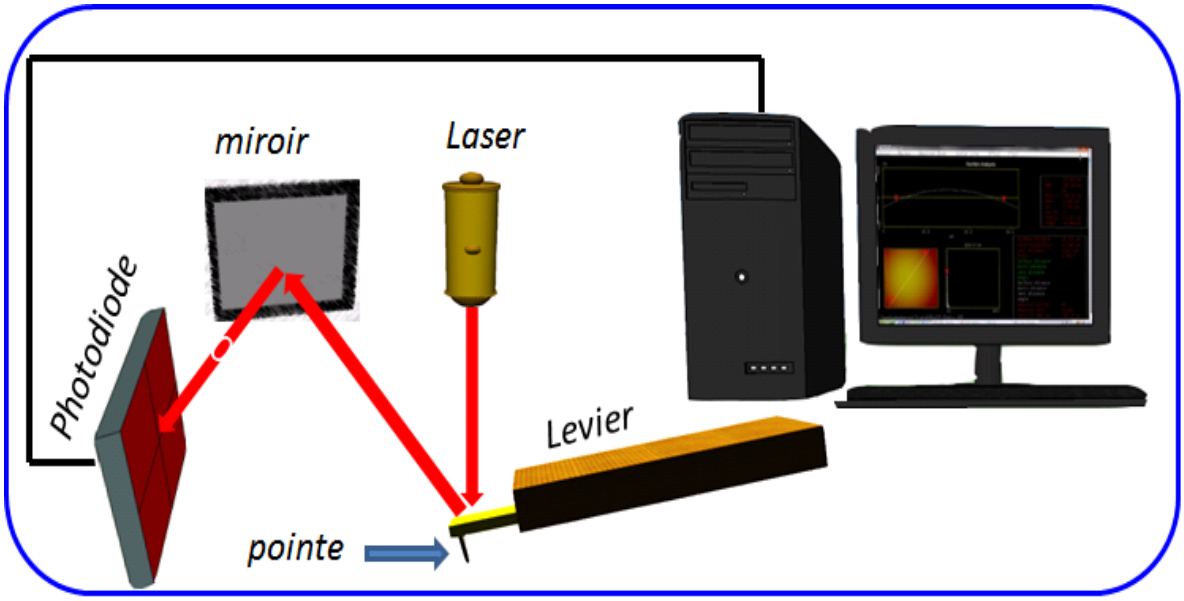


Figure I.12 : *Principe de la microscopie à force atomique (AFM)* .

Le mode de fonctionnement de la microscopie à force atomique est choisi par l'utilisateur. Il existe principalement deux modes de fonctionnement de l'AFM selon la situation de la pointe : 1) le mode statique c'est à dire lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, 2) le mode oscillant (pointe en oscillation continue). Le mode oscillant contient deux régimes de fonctionnement : le régime de non-contact et le régime de contact intermittent (Tapping Mode).

En mode statique, la pointe du levier est en contact physique permanent avec la surface de l'échantillon (Figure I.13.a). Ce contact est maintenu par la boucle d'asservissement en hauteur. L'interaction entre la pointe et l'échantillon est dominée par les forces interatomiques à courte portée.

En mode oscillant, la pointe du levier ne touche pas la surface de l'échantillon afin d'éviter toute détérioration de la surface par la pointe et vice versa (Figure I.13.b). On définit deux sous-modes :

- M**ode oscillant sans contact** : généralement pour ce mode la pointe se trouve à la distance *D* précisée par l'utilisateur. Dans ce cas, on excite le levier par un actionnement piézoélectrique à une fréquence proche de sa fréquence de résonance.

Ce mode est basé sur la modulation de la fréquence (FM-AFM). Pour obtenir l'image d'un échantillon, on réalise durant le balayage un asservissement de la fréquence de vibration du levier. Ce mode nécessite une PLL (boucle à verrouillage de phase). La modulation de la vibration du levier est induite par les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon.

- **Mode contact intermittent** ou (Tapping Mode) : Ce mode est aussi appelé mode modulation d'amplitude (AM-AFM), il ressemble au mode oscillant sans contact mais à chaque période la pointe vient en contact avec la surface de l'échantillon et repart de nouveau (Figure I.13.c). Ce mode permet d'imager des surfaces en utilisant un asservissement de l'amplitude. Il nécessite une détection synchrone pour mesurer l'amplitude de vibration du levier. Ce mode est très intéressant car il permet d'analyser des surfaces fragiles et molles (fréquent en biologie).

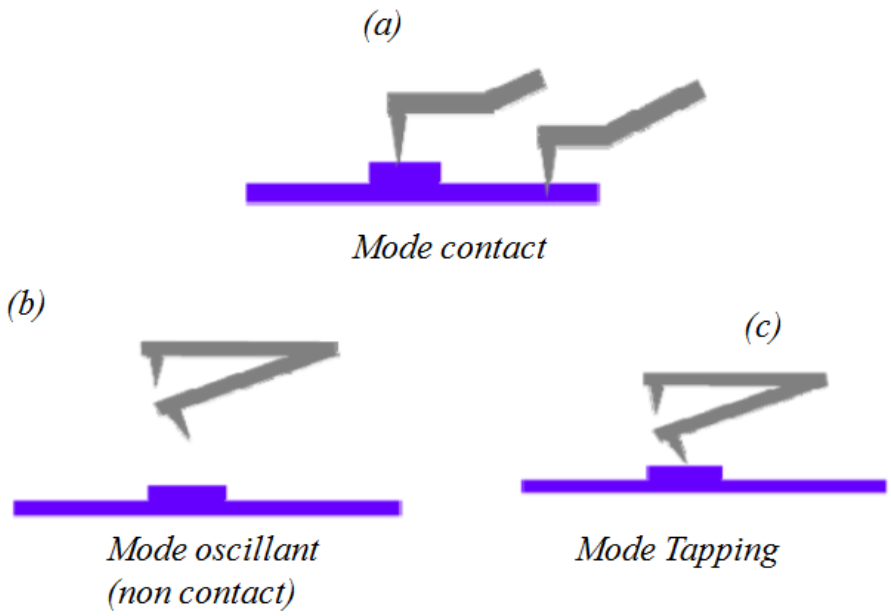


Figure I.13 : *Schéma des modes d'imagerie en AFM. (a) cas du mode sans contact, (b) cas du mode oscillant sans contact, (c) cas du mode Tapping.*

Depuis son invention, la microscopie à force atomique est devenue une technologie de caractérisation très importante et très fréquemment utilisée dans les différents domaines scientifiques comme la science des matériaux, la chimie, la biologie, la microélectronique... Cette technologie permet non seulement la mesure des topologies de surface, mais il est aussi possible de mesurer les propriétés du milieu dans lequel le levier de l'AFM est immergé

(c'est-à-dire la viscosité) : l'oscillation du levier dépend non seulement de ses propriétés (géométrie et propriétés physiques des matériaux le constituant) mais aussi des propriétés du fluide qui l'entoure. Des mesures [46-50] ont montré que l'oscillation du levier dans un milieu liquide devient sur-amortie et perd sa sensibilité progressivement. La fréquence de résonance du levier varie d'un milieu à un autre ainsi que son facteur de qualité. A titre d'exemple, un levier qui oscille dans l'air possède un pic de résonance très fin et donc un facteur de qualité très élevé par rapport à celui dans l'eau qui est très faible car le pic de résonance est dans ce cas beaucoup plus large. Cet effet peut s'expliquer par le fait que parce que la viscosité de l'eau très élevée par rapport à celle de l'air la force hydrodynamique qui s'oppose au mouvement du levier produit une dissipation plus importante dans l'eau que dans l'air.

I.7 Positionnement de la thèse

De nombreuses méthodes pour caractériser les fluides ont été présentées dans ce chapitre. La viscosimétrie est l'une des techniques pratiques, simples et qui fournit une réponse rapide. Par contre, cette technique ne peut pas couvrir toute la gamme des matériaux. De plus, cette méthode consomme un volume de fluide relativement élevé, ce qui peut poser problème en biologie ou dans le cas de composés chimiques très couteux. La rhéométrie classique est une autre technique qui est très fréquemment utilisée pour faire des mesures rhéologiques. Cette technique permet de mesurer la viscosité d'un fluide en fonction du cisaillement imposé et d'étudier ses comportements rhéologiques. Par rapport à la viscosimétrie, cette technique fournit une flexibilité plus importante. En effet, elle permet d'appliquer des contraintes ou des déformations sinusoïdales sur le fluide étudié, et de mesurer par conséquent ses propriétés viscoélastiques. Malgré l'utilisation très large de cette technique, elle possède des lacunes au niveau des mesures pour certains fluides car les mesures sont limités par les performances de l'appareil : un rhéomètre ne permet pas d'effectuer des mesures rhéologiques au-delà d'une certaine gamme de fréquence de sollicitation (typiquement entre 0.1Hz et 100Hz). Pour répondre aux exigences émergentes, de nouvelles techniques appelées microrhéologies sont apparues. Les techniques de microrhéologie sont classées selon deux catégories principales : microrhéologie active et microrhéologie passive. Les techniques de microrhéologie constituent des méthodes de caractérisation précises, miniatures, générales, mais couteuses et le temps de calcul est très long pour obtenir le résultat de la caractérisation. La microrhéologie utilisant un levier d'AFM fournit une mesure du module de cisaillement complexe et permet la caractérisation pour de larges gammes de fréquence comme les autres techniques de

microrhéologie. Dans cette thèse, nous proposons l'utilisation de cette technique pour une caractérisation précise et miniature de différents types de fluides newtonien ou non-newtonien en milieu confiné. Cette méthode va permettre la mise au point d'un microrhéomètre sur puce qui permettra, à son tour, d'effectuer des mesures rhéologiques directes de n'importe quel fluide tout en consommant un faible volume de l'ordre d'un microlitre et en donnant une mesure instantanée sans traitement d'image ou de signaux lourd en temps de calcul. Un des buts est de voir si les propriétés des fluides dépendent du confinement ou seulement du taux de cisaillement.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter le dispositif expérimental développé et les méthodes utilisées. Ensuite, nous allons visualiser les différents résultats qui sont obtenus avec ces méthodes. Les méthodes de rhéologie que nous avons utilisées sont le fruit de 3 ans de travail. Dans les années à venir, ces méthodes seront mises en œuvre avec différents fluides.

I.8 Références du Chapitre I

1. M.Reiner, *Rhéologie théorique.* Ed.par Dunod, Paris, 1955: p. 187.
2. B.Persoz, *Introduction à l'etude de la rhéologie.* Ed.par Dunod, Paris, 1960: p. 251.
3. H.Barnes et Walters, *An introduction to rheology, 1st Edition.* Elsevier Science, 1989.
4. D.Weihs, *et al.*, *Bio-microrheology: A frontier in microrheology.* Biophysical Journal, 2006. **91**(11): p. 4296-4305.
5. Xie, F., P.J. Halley, et L. Averous, *Rheology to understet and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials.* Progress in Polymer Science, 2012. **37**(4): p. 595-623.
6. L.R.Leheny, *XPCS: Nanoscale motion and rheology.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012. **17**(1): p. 3-12.
7. RI.Tanner et K.Walters, *Rheology : an historical perspective.* Elsevier, Amsterdam, 1998.
8. R.P.Chhabra et J.F.Richardson, *Non-Newtonian flow in process industries* 1999. **Butterworth Heineman**.
9. HA.Barnes *et al.*, *An introduction to rheology.* Elsevier, 1989.
10. R.B.Bird *et al.*, *Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1, 2nd Ed. : Fluid mechanics*. Related Information: Fluid Mechanics. Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1. 2nd Edition. 1987. Medium: X; Size: Pages: 784.
11. H.A.Barnes *et al.*, *An introduction to rheology.* Elsevier, 1989.
12. H.A.Barnes, *A hetbook of elementary rheology.* Institute of nan-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales., 2000.
13. MM.Cross, *Rheology of non-Newtonian fluids : a new flow equation for pseudoplastic systems.* J Colloid Sci 20, 1965. **417-437**.
14. E.Guyon *et al.*, *Hydordynamique physique.* EDP Sciences/ CNRS Editions, 2001.

15. M.Kawata *et al.*, *Measurement of The Transport Properties of Fluids.* Blackwell Scientific Oxford, 1991.
16. A.Padua *et al.*, *Electromechanical model for vibrating-wire instruments.* Review of Scientific Instruments, 1998. **69**(6): p. 2392-2399.
17. I.Elyukhina, *Nonlinear oscillating-cup viscometry.* Rheologica Acta, 2011. **50**(4): p. 327-334.
18. E.Kiran *et al.*, *Supercritical Fluids-Fundamentals for Application.* NATO Sciences Series, 1993. **366**.
19. C.Molina *et al.*, *Automatic system for directly measuring the dynamic viscosity of liquids.* Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(3): p. 1397-1399.
20. P.Goussot, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions.* EDp Sciences, 1993.
21. O.Patrick, *Rhéophysique : Ou comment coule la matière.* Livre Belin, 2005: p. 22-23.
22. C.Masselon *et al.*, *Nonlocal Effects in Flows of Wormlike Micellar Solutions.* Physical Review Letters, 2008. **100**(3): p. 038301.
23. J.Salmon *et al.*, *Dynamical behavior of a complex fluid near an out-of-equilibrium transition: Approaching simple rheological chaos.* Physical Review E, 2002. **66**(3): p. 031505.
24. P.M.Steven *et al.*, *Slip et flow in pastes of soft particles: Direct observation and rheology.* Journal of Rheology, 2004. **48**(6): p. 1295-1320.
25. P.Joseph *et al.*, *Direct measurement of the apparent slip length.* Physical Review E, 2005. **71**(3): p. 035303.
26. http://iprem-epcp.univ-pau.fr/live/Appareillage/Rheo-visco-meca
27. B.Schnurr *et al.*, *Determining Microscopic Viscoelasticity in Flexible and Semiflexible Polymer Networks from Thermal Fluctuations.* Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 7781-7792.
28. T.G.Mason, *Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes–Einstein equation.* Rheologica Acta, 2000. **39**(4): p. 371-378.
29. T.G.Mason et A.D.Weitz, *Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids.* Physical Review Letters, 1995. **74**(7): p. 1250-1253.
30. P.Hébraud *et al.*, *Role of Permeation in the Linear Viscoelastic Response of Concentrated Emulsions.* Langmuir, 2000. **16**(22): p. 8296-8299.
31. B.Schnurr *et al.*, *Determining Microscopic Viscoelasticity in Flexible and Semiflexible Polymer Networks from Thermal Fluctuations.* Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 7781-7792.
32. S.C.Kuo *et al.*, *A model for kinesin movement from nonometer-level measurements of kinesin and cytoplasmic dynein and force measurements.* J.Cell Sci. Suppl., 1991. **135-138**.
33. A.H.Krall et D.A.Weitz, *Internal Dynamics and Elasticity of Fractal Colloidal Gels.* Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 778-781.
34. A.Ashkin, *Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime.* 1992. **Biophys**(61): p. 569-582.
35. M.T.Valentine *et al.*, *Forces on a colloidal particle in a polymer solution: a study using optical tweezers.* Condens.Metter, 1996. **9477-9482**(8).

36. A.Yao *et al.*, *Microrheology with optical tweezers.* Lab on a Chip, 2009. **9**(17): p. 2568-2575.
37. M.Buchanan *et al.*, *Comparing Macrorheology et One- and Two-Point Microrheology in Wormlike Micelle Solutions.* Macromolecules, 2005. **38**(21): p. 8840-8844.
38. R.E.Mahaffy *et al.*, *Scanning Probe-Based Frequency-Dependent Microrheology of Polymer Gels and Biological Cells.* Physical Review Letters, 2000. **85**(4): p. 880-883.
39. Y.Nan *et al.*, *Frequency-dependent viscoelasticity measurement by atomic force microscopy.* Measurement Science and Technology, 2009. **20**(2): p. 025703.
40. D.Wirtz, *Particle-Tracking Microrheology of Living Cells: Principles and Applications.* Annual Review of Biophysics, 2009. **38**(1): p. 301-326.
41. B.Fabry *et al.*, *Scaling the Microrheology of Living Cells.* Physical Review Letters, 2001. **87**(14): p. 148102.
42. T.A.Waigh, *Microrheology of complex fluids.* Reports on Progress in Physics, 2005. **68**(3): p. 685.
43. J.Alcaraz *et al.*, *Microrheology of Human Lung Epithelial Cells Measured by Atomic Force Microscopy.* Biophysical journal, 2003. **84**(3): p. 2071-2079.
44. G.Binnig *et al.*, *Atomic Force Microscope.* Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
45. G.Binnig *et al.*, *Atomic resolution with atomic force microscope.* Surface Science, 1987. **189–190**(0): p. 1-6.
46. Chon.J.W.M *et al.*, *Experimental validation of theoretical models for the frequency response of atomic force microscope cantilever beams immersed in fluids.* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(8): p. 3978-3988.
47. A.Maali *et al.*, *Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids.* Journal of Applied Physics, 2005. **97**(7): p. 074907.
48. J.Sader, *Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope.* Journal of Applied Physics, 1998. **84**(1): p. 64-76.
49. S.Boskovic *et al.*, *Rheological measurements using microcantilevers.* Journal of Rheology, 2002. **46**(4): p. 891-899.
50. P.I.Oden, *et al.*, *Viscous drag measurements utilizing microfabricated cantilevers.* Applied Physics Letters, 1996. **68**(26): p. 3814-3816.

II Chapitre II : Mesures rhéologiques de fluides newtoniens par approche et retrait d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM.

Dans ce chapitre nous allons expliquer le principe de la méthode que nous avons utilisée pour étudier la rhéologie d'un fluide. Cette méthode a permis l'obtention de résultats très prometteurs qui ont été comparés avec des mesures effectuées à l'aide d'un rhéomètre classique. La méthode est basée sur la mesure de la déflexion d'un levier induite par le confinement d'un fluide entre la sphère collée au bout de ce levier et la surface plane sur laquelle est déposé le fluide. Nous allons tout d'abord détailler les étapes qui précèdent les mesures rhéologiques : le collage de la sphère au bout d'un levier, la caractérisation géométrique de la sphère, le choix d'une surface de mica pour le dépôt de l'échantillon de fluide. Ensuite les mesures, les modélisations et l'extraction des données rhéologiques à partir des mesures sont présentées.

II.1 Etapes précédant les mesures rhéologiques

II.1.1 Collage de la sphère

La première étape consiste à coller une sphère de borosilicate de 110µm de diamètre au bout du levier d'un AFM, qui va servir pour les expériences. Le levier est constitué de nitrure de silicium non conducteur. Il a une forme parallélépipédique, de 200µm de longueur, 40µm de largeur et de 20µm d'épaisseur.

La méthode de collage que nous avons utilisée pour coller les sphères est basée sur l'utilisation d'un support mécanique fabriqué au laboratoire LOMA. Ce support est monté sous un microscope optique qui nous permet la visualisation des sphères (Figure II.1.a). Nous pouvons déplacer le support suivant trois directions (x, y et z). Cette méthode de collage consiste dans un premier temps à placer le levier à l'extrémité d'une tige de ce support, la pointe du levier étant orientée de façon à pouvoir venir en contact avec les sphères. La taille des sphères utilisées varie entre 15 et 125µm de diamètre. Ensuite nous déposons une goutte de colle (Araldite [1]), sur une lame en verre propre (Figure II.1.b). Une fois la colle déposée sur la lame de verre, nous réglons le support qui porte le levier pour le mettre en contact avec la colle. Suite à cette étape, nous déposons les sphères sur une autre lame de verre propre, puis nous remplaçons la lame de verre qui contient la colle par celle qui supporte les sphères

[1] **Araldite** est le nom déposé d'une colle à deux composants, constituée d'une résine époxyde et d'un agent polymérisant, le 1,4,7,10-tétraazadécane. Au contact de ces deux composants, un polyépoxyde est formé.

(Figure II.1.c). La visualisation des sphères par microscopie nous permet l'obtention d'une idée de la distance entre le levier et les sphères. À l'aide du système de déplacement mécanique, on positionne le levier sur une seule sphère. Dès que celui-ci touche la sphère, on le déplace pour que la sphère reste accrochée au levier (Figure II.1.d). Les différentes étapes de collage d'une sphère sur un levier sont présentées dans la Figure II.1 ci-dessous.

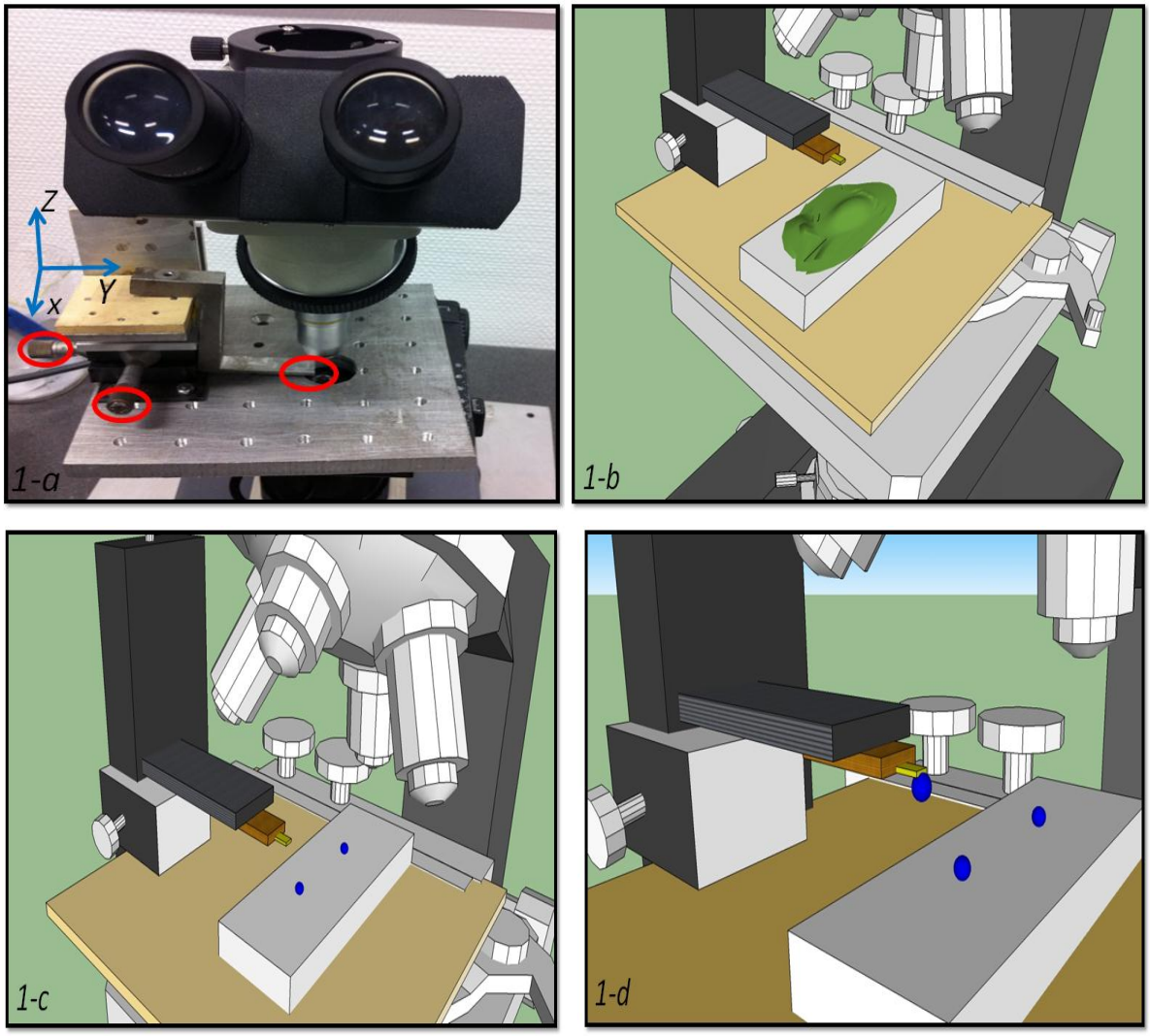


Figure II.1 : *Les étapes du collage d'une sphère sur un levier. a) support mécanique placé sous un microscope, b) colle placée sous le levier, c) sphères placées sous le levier, d) retrait du levier lorsque la sphère est collée*

La principale difficulté que nous avons rencontrée au cours du collage des sphères sur les leviers était l'excès de colle qui s'attachait sur le levier. De plus, le contrôle de la distance

entre le levier et la sphère était un point critique. Nous pouvons donc vérifier via un microscope optique l'état de la sphère pour voir si elle est contaminée ou pas par la colle utilisée.

Après le collage, nous caractérisons la sphère en utilisant un microscope à force atomique (AFM) [1]. La caractérisation d'une sphère collée sur un levier, permet la mesure de son rayon ainsi que sa rugosité. Dans le paragraphe suivant nous allons expliquer la méthode qui nous permet d'obtenir le diamètre de la sphère par l'imagerie à l'aide d'un AFM.

II.1.2 Imagerie de la sphère

Une approche pour caractériser la sphère collée sur le levier consiste à considérer celle-ci comme un échantillon sous un AFM afin de déterminer la topographie de sa surface. Le principe de cette méthode est basé sur la fixation sur une lame de verre du levier sur lequel la sphère est collée. Avec un autre levier spécifique pour la topographie muni d'une pointe très fine de rayon inférieure à 10 nm, on vient toucher la sphère comme illustré sur la Figure II.2.

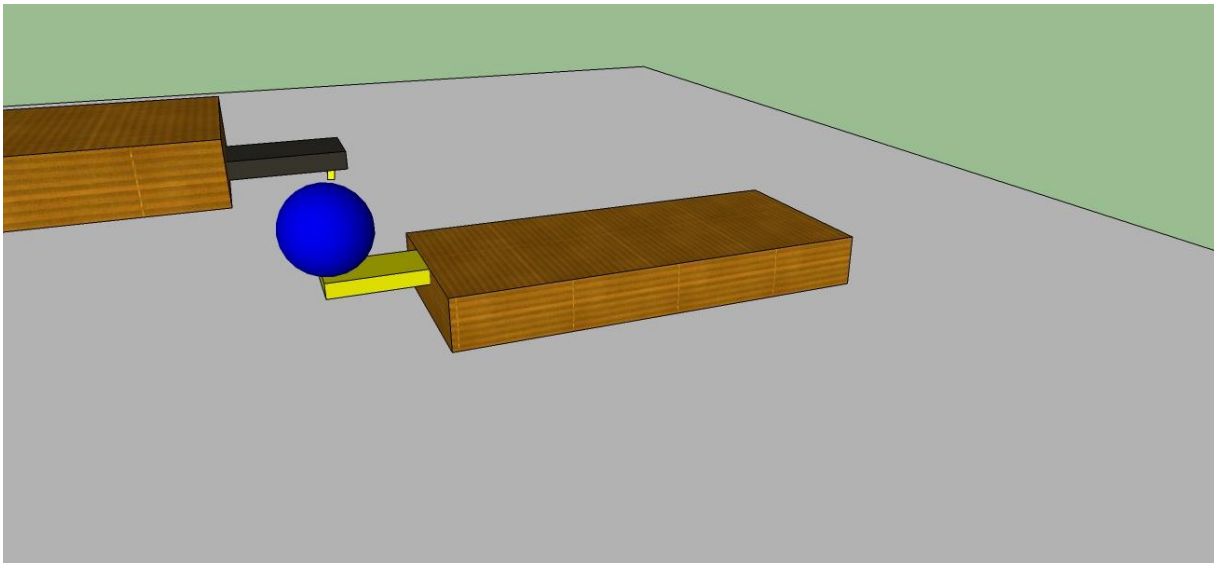


Figure II.2 : *Méthode d'imagerie par un levier d'une sphère collée sur un autre levier***.**

Les mesures d'interaction entre la pointe et la surface de la sphère se font à l'aide d'un détecteur adapté. Le balayage de la surface de mesure est assuré par le tube piézoélectrique *x*, *y*, en balayant point par point, ligne par ligne, avec une course selon *x* et selon *y* que nous choisissons. Afin d'obtenir une cartographie de la sphère en trois dimensions la tension de mesure de topographie en chaque point est représentée par un diagramme des couleurs comme indiqué sur la Figure II.3. Une image de la surface est donc obtenue (Figure II.3)

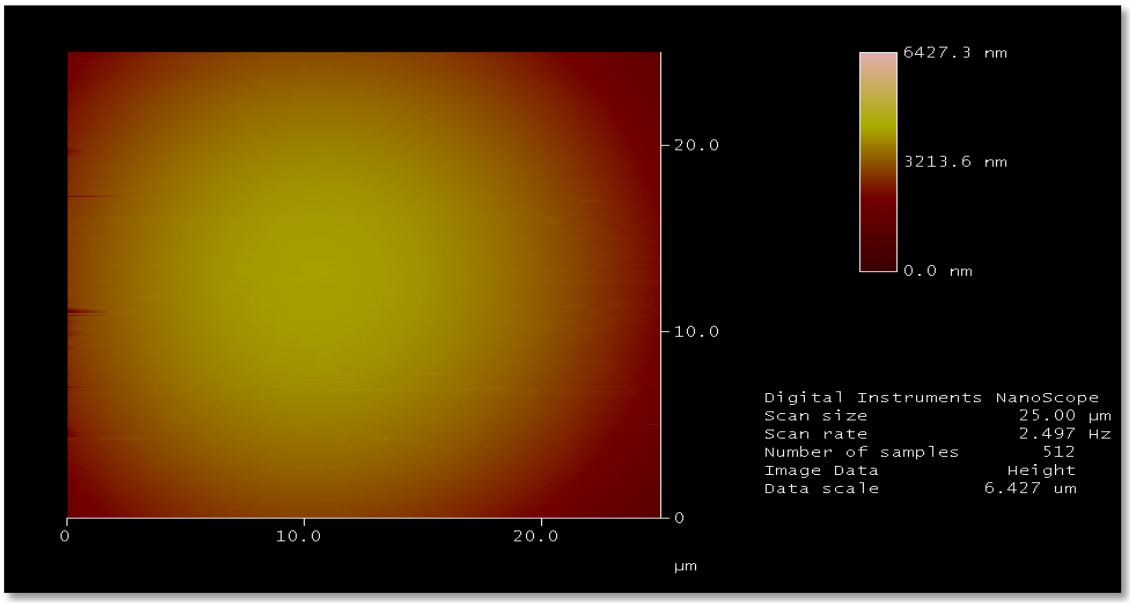


Figure II.3 : *Image AFM de la surface d'une sphère collée sur l'extrémité d'un levier.*

Comme déjà mentionné, l'imagerie de la sphère permet le calcul de son diamètre et la visualisation de son état de surface (surface lisse ou surface rugueuse). Sur le centre de l'image de la Figure II.3, nous remarquons que la couleur est très brillante, ce qui correspond au sommet de la sphère. Cette couleur devient de plus en plus foncée quand la pointe s'éloigne du sommet de la sphère. Pour calculer le diamètre de la sphère imagée par AFM, nous proposons une approche mathématique illustrée sur la Figure II.4 : l'approche consiste à placer une droite oblique passant par le centre de la sphère, cette droite rencontre la sphère en deux points A et B. On choisit l'un de ces points par exemple le point A, et on trace à partir de ce point une autre droite qui est perpendiculaire au diamètre vertical de la sphère, l'intersection entre le diamètre vertical de la sphère et la droite s'appelle I. Le point I se trouve à l'intérieur de la sphère.

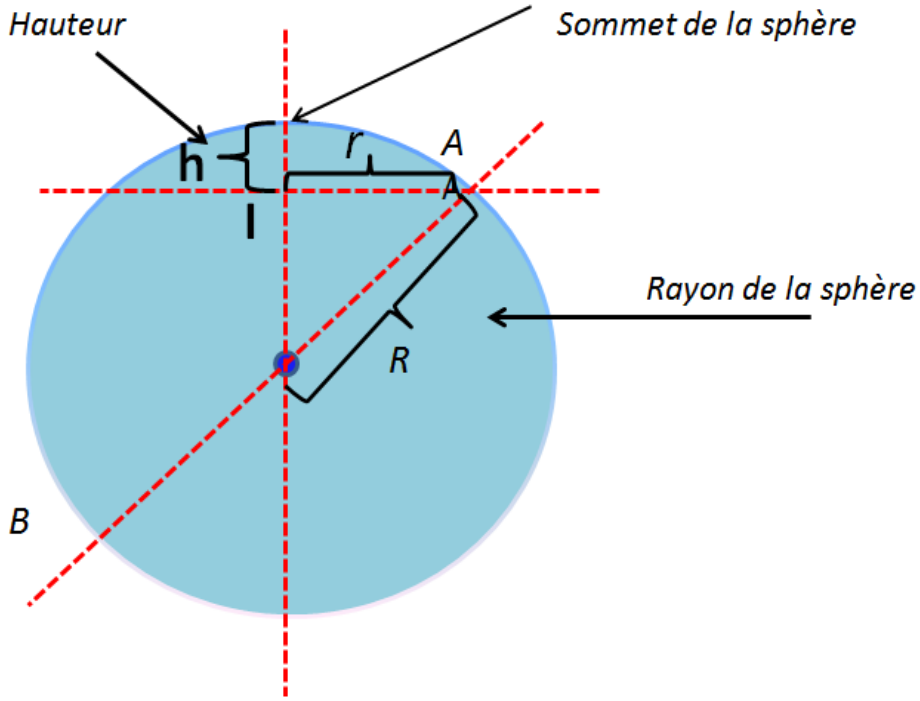


Figure II.4 : *Approche mathématique qui permet le calcul du diamètre d'une sphère.*

Les valeurs *r* et *h* sont obtenues en utilisant le logiciel Nanoscope. D'après l'équation (II.1), on obtient la valeur du rayon de la sphère :

$$R^2 = r^2 + (R-h)^2 \qquad \text{(II.1)}$$

r (m) est la distance horizontale entre la surface périphérique de la sphère et le diamètre vertical qui passe par le sommet. *h* (m) est la hauteur représentée sur la Figure II.4.

Dans ce paragraphe, nous allons expliquer la méthode de mesure des valeurs *r* et *h* en utilisant le logiciel Nanoscope. D'abord, on choisit le paramètre « analyse de la section » (‘*analyse section*’), parmi les paramètres qui se trouvent dans le logiciel Nanoscope. Ensuite, on trace à l'aide du curseur une droite passant par la sphère (Figure II.5.a) dans le plan (x, y), l'intersection entre cette ligne et la sphère s'appelle *KL* (*KL=2r*). Puis on cherche le point le plus haut (suivant *z*) qui se trouve dans la surface de la sphère par rapport à cette ligne (Figure II.5.b). La projection de ce point sur la ligne droite est la distance *h* (distance verticale perpendiculaire au segment *KL)*. Après l'obtention des valeurs *r* et *h*, on les remplace dans l'équation II.1 pour calculer le rayon de la sphère ; ceci est fait pour plusieurs valeurs de *r* et *h* en changeant la région sélectionnée sur la sphère.

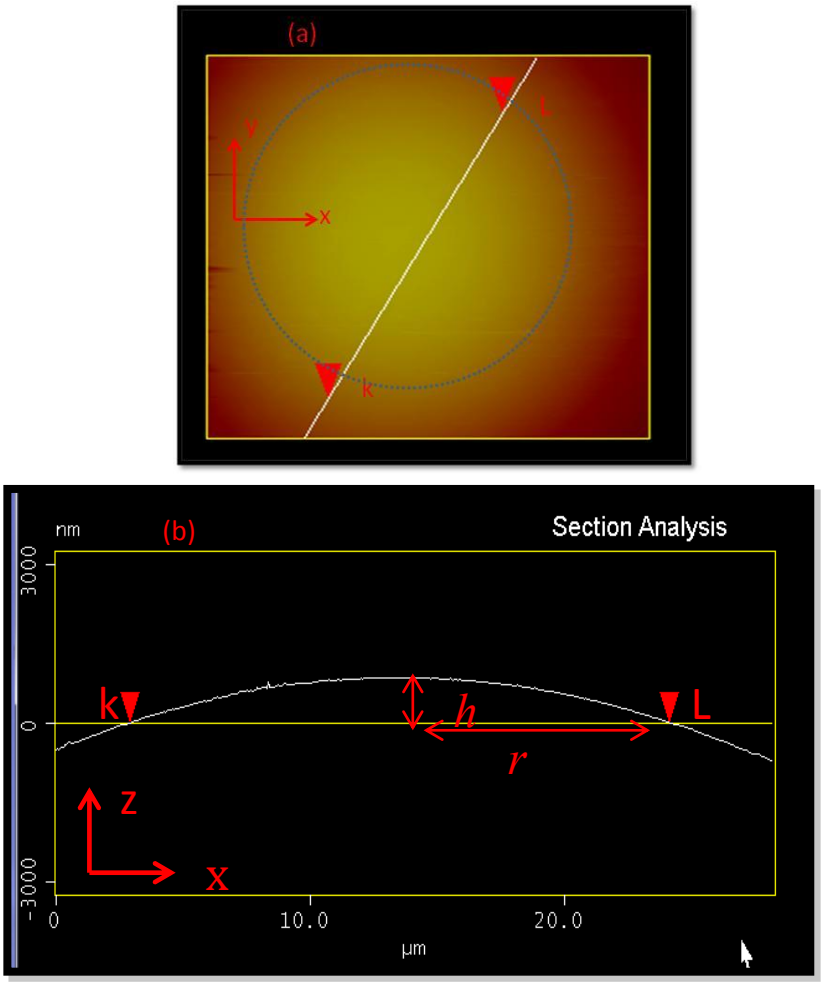


Figure II.5 : *Détermination de h et r en utilisant le logiciel Nanoscope. a) représentation de la droite qui coupe la sphère, b) détermination du plus haut point qui correspond au sommet de la sphère par rapport à cette droite.*

La Figure II.5 montre les mesures faites pour déterminer la valeur de *h* et de *r* en utilisant le logiciel Nanoscope. Pour obtenir le rayon de la sphère, il suffit donc de remplacer les valeurs de *r* et *h* dans l'équation (II.1). En général, pour valider le principe de la mesure, on change la vitesse de l'imagerie (vitesse de la pointe), on change l'endroit sur laquelle la pointe est en contact avec la surface imagée ou l'aire de la surface imagée. En fait on a calculé plusieurs valeurs de diamètres correspondant aux régions différentes de la sphère, puis on a fait la moyenne de toutes les valeurs que l'on a obtenues. Le Tableau II.1 résume les calculs effectués sur une sphère imagée pour laquelle le fournisseur indique que le diamètre est compris entre 100 et 125µm. Le diamètre trouvé est de 124.54 $\pm$1 µm. Ces valeurs correspondent à une sphère de borosilicate.

	$d = 2r\ (\mu m)$	$r\ (\mu m)$	$h\ (\mu m)$	$R = \frac{r^2 + h^2}{2h}(\mu m)$	*Diamètre de la sphère* (μm)
Région 1	21.8	10.9	0.9	62.0	124.1
Région 2	19.6	9.8	0.7	61.9	123.8
Région 3	25.3	12.6	1.2	62.8	125.7

Tableau II.1 : Valeurs du rayon de la sphère mesurées en trois régions différentes.

La rugosité de sa surface est aussi un paramètre très important. Dans ce qui suit, la définition de la rugosité ainsi que la méthode de mesure de ce paramètre pour les sphères collées sont présentées.

II.1.3 Rugosité de la sphère

Durant les dernières années, l'étude de l'état de surface des matériaux a attiré beaucoup d'attention du fait de son importance dans tous les domaines et particulièrement dans les systèmes de très petites tailles. En général, la rugosité est l'état d'une surface présentant des aspérités (Dictionnaire Larousse, 2012). Dans la littérature, beaucoup de travaux traitent de l'étude de la rugosité des surfaces [2-5]. Ces travaux ont également un intérêt en dynamique des fluides. En effet la rugosité de la surface intérieure des tuyaux affecte les paramètres de débit, tels que le nombre de Reynolds [6], qui est utilisé pour évaluer le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent à titre d'exemple). Or la rugosité d'un solide joue un rôle très important sur l'écoulement d'un fluide [7-12] en raison de son influence sur le glissement. Richardson [7, 13] montre que la longueur de glissement reste toujours de l'ordre de la rugosité, et ce quelle que soit la nature de la condition aux limites hydrodynamique considérée (glissement parfait ou non glissement). D'après les travaux de Richardson, la présence de rugosité suffit en général à rendre pertinente la condition de non glissement pour un écoulement macroscopique, même si localement la surface est parfaitement glissante.

Il y a plusieurs techniques pour étudier la rugosité d'une surface : l'ellipsométrie, la microscopie confocale, la microscopie interférométrique, le palpeur classique, la microscopie à force atomique, etc. Parmi toutes ces techniques, c'est l'AFM qui est disponible dans notre équipe [4, 14, 15]. Expliquons brièvement l'approche statistique qui permet de mesurer la rugosité. Les paramètres de rugosité sont basés sur la détermination de la valeur moyenne et

de l'écart-type mesurés, par exemple sur la Figure II.6. La rugosité est le résultat de la modification microgéométrique d'une surface. Ce changement peut se caractériser par l'apparition d'aspérités sous forme de pics et de cavités creuses de sorte que sur une coupe perpendiculaire à la surface traitée (profil), les pics et les creux se répartissent également de part et d'autre d'une ligne centrale (moyenne algébrique) appelée aussi ligne moyenne (Figure II.6).

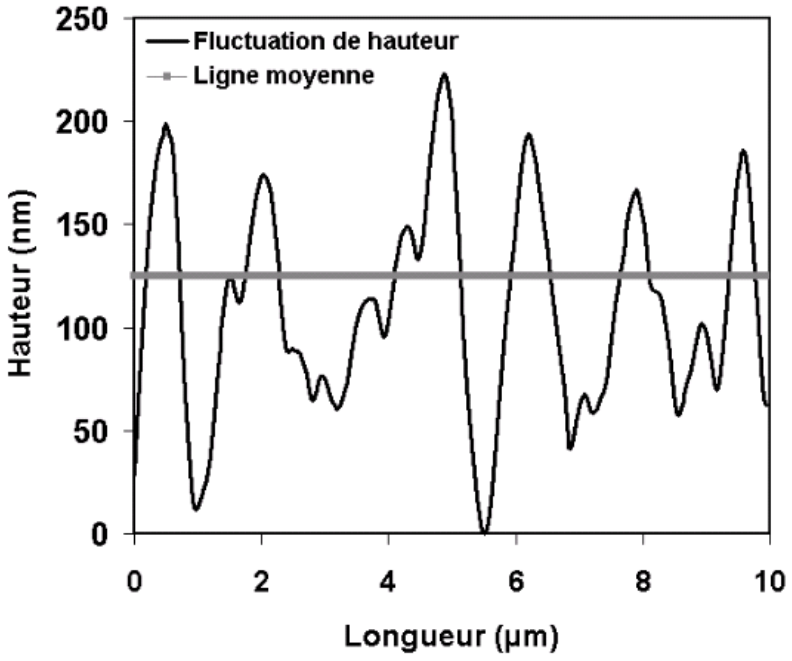


Figure II.6 : *Illustration de la répartition des pics et des cavités de part et d'autre de la ligne moyenne.*

On définit les paramètres de rugosité :

❖ La rugosité moyenne R_a :

La rugosité moyenne est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux à chaque position.

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} | z_i - \bar{z} | \qquad \text{(II.2)}$$

Si le profil de surface présente des gros écarts par rapport à la hauteur moyenne $\bar{z}$, les mesures de la rugosité RMS (définie ci-après) et de la rugosité moyenne R_a seront biaisées.

❖ La rugosité (pic-creux) R_t :

Dans ce cas, il est nécessaire de calculer la différence de hauteur moyenne « pics-creux » notée R_t comme suit :

$$R_t = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}(z_{\max} - z_{\min})_k \qquad \text{(II.3)}$$

Où *N* est le nombre de pics et de cavités pris en compte dans le calcul [16, 17].

❖ La rugosité RMS « root-mean-square».

La rugosité RMS σ_{rms} est définie comme suit :

$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[z(x_i) - \overline{z}\right]^2} \qquad \text{(II.4)}$$

Où *N* est le nombre total de pixels, $z(x_i)$ la hauteur au point x_i, et la hauteur moyenne du profil définie par :

$$\overline{z} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} z(x_i) \qquad \text{(II.5)}$$

La rugosité σ_{rms} décrit donc la fluctuation de hauteur de la surface autour d'une hauteur moyenne et représente l'écart-type ou la racine carrée de la variance en termes de statistique.

Revenons à la sphère que nous avons imagée (Figure II.3), et calculons la valeur de la rugosité σ_{rms} à l'aide du logiciel de topographie. La valeur de la rugosité est de l'ordre 5nm sur une surface de 1µm^2. Ce type de mesure nous permet de décider si la sphère va être utilisée pour les expériences ou non. En cas de rugosité trop élevée (centaines de nanomètres), il faut choisir une autre sphère.

La surface vers laquelle la sphère est approchée lors des mesures de rhéologie est une surface plane en mica, sur laquelle l'échantillon de fluide à caractériser est déposé. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons cette surface de mica.

II.1.4 Surface plane de mica

Les échantillons de fluide que nous avons utilisés au cours de cette thèse sont soit des fluides newtoniens soit des fluides complexes (solution de polymère). Ils ont été mis sur une surface

de mica fixée sur un piézoélectrique. La surface de mica est mouillante, le choix de ce type de surface permet de mieux respecter la condition aux limites de non glissement lors des mesures [12, 18]. Le mica est un cristal appartenant à la classe des alumino-silicates. Le clivage laisse une distribution aléatoire des ions sur les deux surfaces du clivage, qui rend les surfaces de mica très mouillantes.

Dans notre expérience, nous voulons avoir une surface lisse et mouillante dont la rugosité atomique des surfaces empêche le glissement des liquides (une surface non mouillante peut faire apparaitre un glissement sur la paroi). En fait de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été faites sur ce sujet. Nous allons faire un résumé sur le glissement dans le paragraphe suivant, pour montrer l'intérêt d'utiliser une surface mouillante (lorsqu'il s'agit de l'eau on parle de surface hydrophile).

II.1.5 Glissement

Pour décrire l'écoulement d'un fluide au voisinage d'une interface solide/liquide, on suppose que la vitesse tangentielle du fluide à l'interface est égale à celle de la paroi. A l'échelle macroscopique cette hypothèse est vérifiée, mais pas nécessairement à l'échelle microscopique. En effet, de nombreux travaux ont montré la présence de glissement d'un fluide simple le long d'une paroi sous certaines conditions [19-21]. À l'échelle microscopique, les conditions aux limites sont liées au transfert de la quantité de mouvement à l'interface. Le glissement est caractérisé par une longueur caractéristique appelée longueur de glissement *b* (Figure II.7), cette longueur est exprimée par la relation suivante :

$$v_s = b\frac{\partial V}{\partial z} \tag{II.6}$$

Où *b* est la longueur de glissement qui relie la vitesse moyenne v_s de glissement sur une paroi solide et le gradient de la vitesse du fluide *V* à l'interface. Les conditions aux limites dépendent de l'interaction solide/liquide, ces conditions ont été étudiées théoriquement et numériquement par Barrat *et al.* dans [20, 22]. L'étude a montré que : dans le cas d'un liquide mouillant, il n'existe pas de glissement sur la paroi de la surface. En revanche une longueur de glissement de l'ordre de plusieurs diamètres moléculaires apparait dans le cas d'une surface non mouillante (surface hydrophobe) [20].

Des nombreuses investigations expérimentales ont été effectuées sur ce sujet au cours des dernières années. Grâce aux développements récents de machines à forces de surface (SFA) et de la microscopie à force atomique (AFM), il est possible de sonder à l'échelle nanométrique

certaines interactions pour comprendre l'influence des propriétés d'un liquide près des surfaces solides lors d'un écoulement. Dans ce chapitre (paragraphe 2.2.3) nous allons présenter le principe de la méthode de mesure du glissement qui sert à mesurer la rugosité de la surface de la sphère. Cette méthode est basée sur la mesure de la déflexion d'un levier AFM sur lequel est collée une sphère micrométrique. L'étude de l'interaction à l'interface liquide/solide est très importante, elle joue un rôle prépondérant dans les mesures rhéologiques.

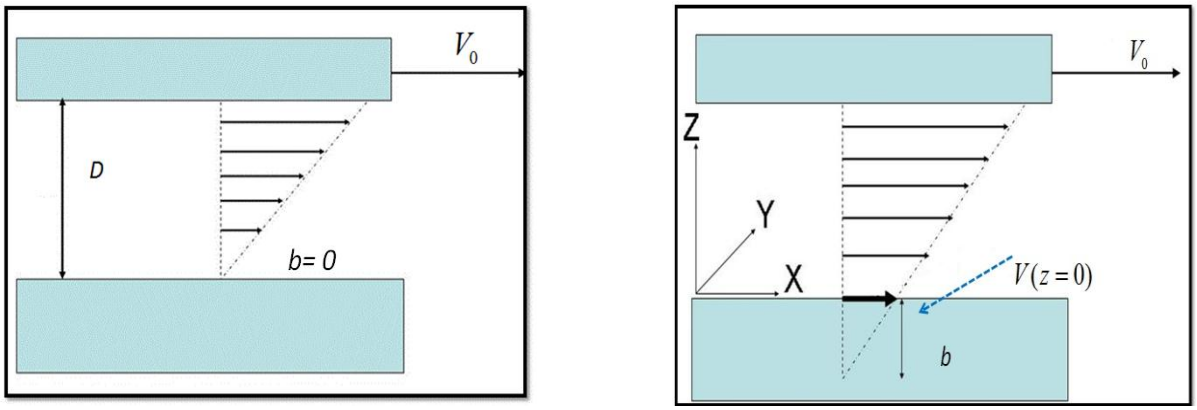


Figure II.7 : *Cette figure illustre la définition de la longueur de glissement ainsi que celle du profil de vitesse d'un liquide s'écoulant entre deux plaques. D est la distance entre les deux plaques correspondant à l'épaisseur de la couche de fluide ;* $\boldsymbol{V_0}$ *est la vitesse appliquée à la plaque supérieure (la plaque inférieure étant au repos). La figure de gauche représente le cas où il n'y a pas de glissement sur la paroi (plaque inférieure). La figure de droite représente le cas où il y a un glissement de longueur b sur la surface inférieure.*

II.2 Principe de la mesure avec l'approche de l'échantillon vers la sphère

II.2.1 Expérimentation

Une microgoutte du liquide étudié est déposée sur une surface de mica. La surface de mica a été préalablement fixée sur un système piézoélectrique en céramique (Nano-T225, Made City Labs Inc, Madison, USA) qui nous permet de déplacer la surface de mica dans les trois directions *x*, *y* ou *z* en mode oscillatoire ou en mode statique. Le principe est basé sur l'approche de la surface plane de mica vers la sphère collée sur le levier d'un AFM et sur son éloignement après le contact en utilisant le mode statique du système piézoélectrique. Avant

de fixer la surface de mica sur l'élément piézoélectrique, le clivage du mica est nécessaire pour mettre à nu une surface propre sur laquelle le liquide sera déposé. Le déplacement du système piézoélectrique est contrôlé par un générateur de tension (33120A Function / Arbitrary Waveform Generator, 15 MHz). Le déplacement est calibré en fonction de la tension appliquée (par exemple 5µm suivant *z* correspond à une tension de 1V à la fréquence de 1Hz). Durant le déplacement de l'échantillon, la déflexion du levier est mesurée par une photodiode. Un système d'acquisition (National Instruments) permet d'acquérir le signal électrique issu de la photodiode (Figure II.8). La microscopie à force atomique est très sensible et dépend fortement du milieu qui l'entoure : le bruit sonore et tout mouvement dans la salle d'expérience affectent et perturbent la mesure de la déflexion du levier AFM. Afin d'éviter toutes les perturbations extérieures, l'AFM qui sert à la mesure est placé sur une table anti-vibration à air comprimé : elle absorbe les vibrations extérieures et elle équilibre la surface de l'échantillon. Les liquides utilisés dans les expériences ont été préparés en collaboration avec l'équipe 'instabilités et turbulence' du laboratoire LOMA.

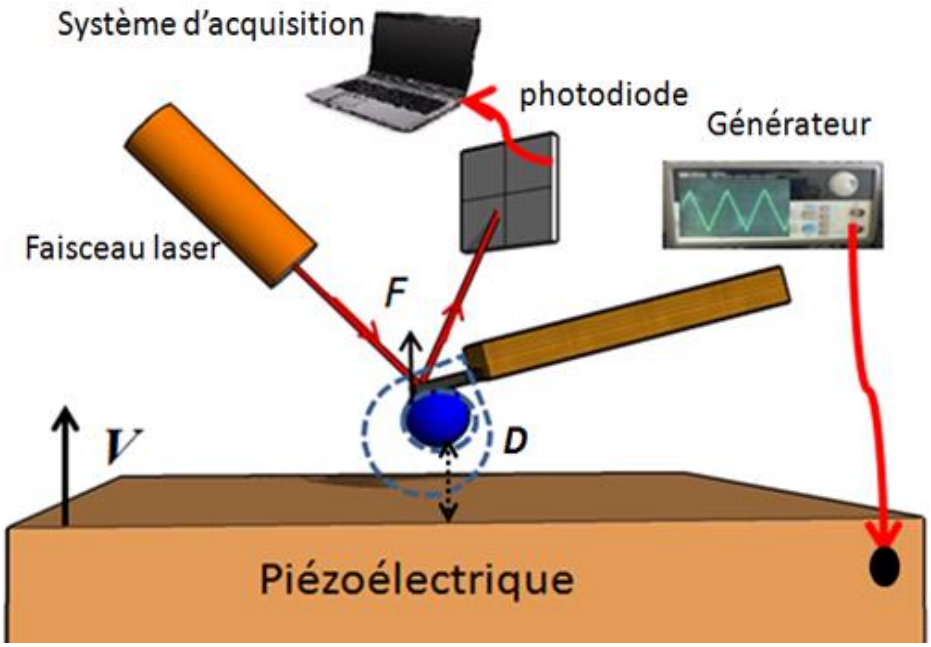


Figure II.8 : *Principe de l'approche et de l'éloignement de la surface de mica vers la sphère à l'aide d'un élément piézoélectrique, D est la distance de séparation des deux surfaces (surface de la sphère et surface de mica), V est la vitesse de déplacement vertical.*

II.2.2 Force hydrodynamique

Le drainage d'un fluide entre deux surfaces solides a été traité dans de nombreux travaux ayant utilisé la machine à force de surface SFA (surface de sphère et surface plane) [11, 23, 24]. C'est aussi le cas de la microscopie à force atomique également utilisée pour étudier cette problématique [21, 25, 26]. L'écoulement fluidique entre deux surfaces permet d'étudier les comportements rhéologiques du fluide en se basant sur la mesure de la force hydrodynamique. Nous avons choisi la microscopie à force atomique pour étudier le comportement de liquides confinés. Dans nos expériences, la force hydrodynamique est la force qui agit sur la sphère collée sur le levier AFM.

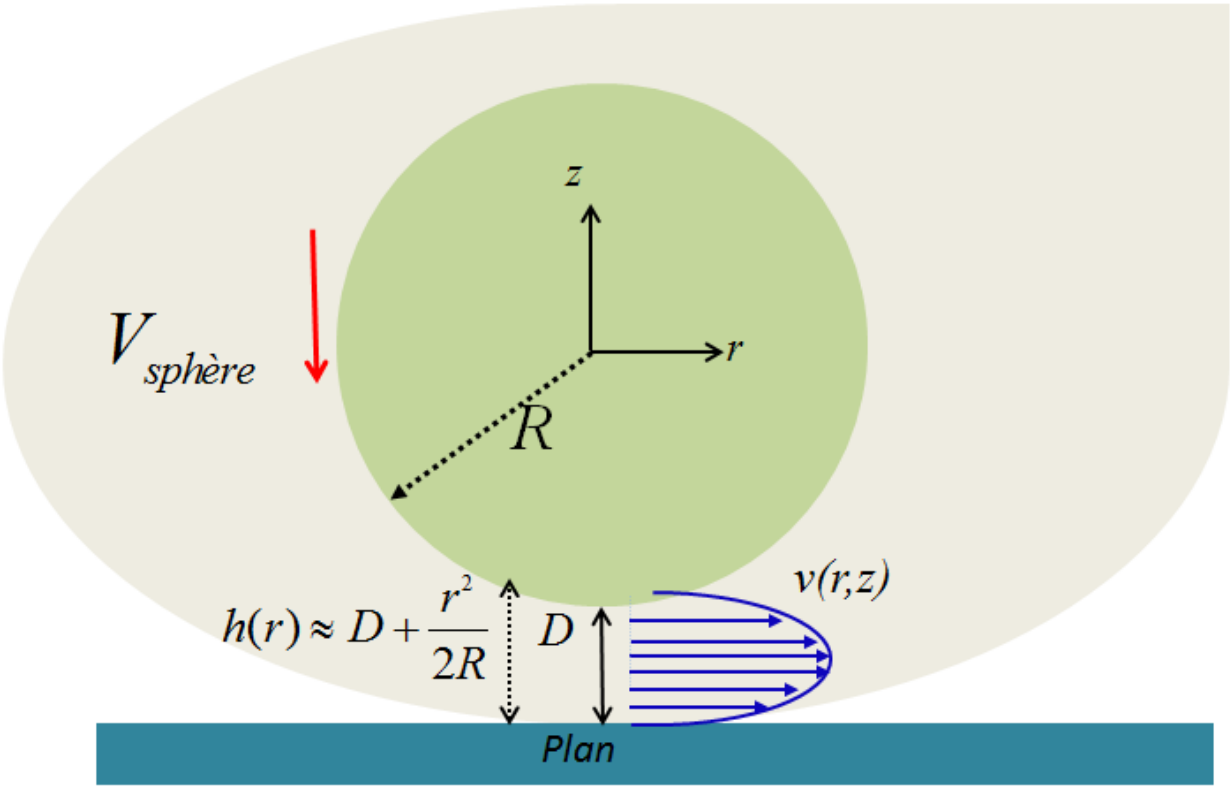


Figure II.9 : *Sphère de rayon R qui s'approche vers une surface plane avec une vitesse $V_{sphère}$ dans un liquide visqueux, h(r) est l'épaisseur du film liquide entre les deux surfaces*

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la force qui agit sur la sphère et qui est induite par le confinement du liquide à caractériser. Nous considérons une distance *D* (Figure II.9) très petite devant le rayon *R* de la sphère, et nous supposons que :

- Le fluide étudié est newtonien et incompressible.
- L'écoulement est laminaire (petit nombre de Reynolds, *Re* < 2000)

- Les surfaces sont mouillantes et indéformables. Alors il n'y a pas de glissement et la vitesse du fluide est nulle à l'interface solide/liquide.

Avec ces hypothèses, la force qui agit sur la sphère qui s'approche d'une surface plane dans un milieu liquide purement visqueux est obtenue par la résolution de l'équation de Navier-Stokes (équation II.7) et de l'équation de continuité d'un fluide incompressible[2] (équation II.8) :

$$\rho(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}) = -\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} \qquad \text{(II.7)}$$

$$\nabla . \vec{v} = 0 \qquad \text{(II.8)}$$

Où

- $\vec{v}$ est la vitesse du liquide.
- η est la viscosité du liquide.
- p est la pression sur le film liquide.

Le nombre de Reynolds, qui caractérise l'importance du transport de quantité de mouvement par convection et par diffusion visqueuse, permet particulièrement d'estimer l'importance des effets d'inertie par rapport aux effets visqueux lors d'un écoulement d'un fluide de masse volumique ρ. Il est exprimé par :

$$R_e = \frac{\rho v R}{\eta} \qquad \text{(II.9)}$$

Sur le Tableau II.2, nous montrons les valeurs du nombre de Reynolds obtenu dans nos expériences avec différentes vitesses de sphère dans un liquide newtonien (eau) de viscosité η=0.001Pa.s. Le rayon de la sphère était de 55µm.

R (µm)	*v (µm/s)*	*ρ (kg.m^{-3})*	*η (Pa.s)*	$R_e = \frac{\rho v R}{\eta}$
55	7.9	1000	0.001	0.000434
55	15.9	1000	0.001	0.000874
55	39.5	1000	0.001	0.00217
55	79	1000	0.001	0.00439

[2] Un fluide est dit incompressible lorsque sa masse volumique ρ reste constante dans un écoulement. Dans ce cas, l'équation de continuité : $\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \vec{v}) = 0$ se réduit à $\nabla . \vec{v} = 0$

Tableau II.2 : Nombre de Reynolds pour différentes valeurs des vitesses de la sphère.

Le nombre de Reynolds est toujours plus petit que 1, la force visqueuse est donc dominante.

Pour un écoulement quasi-statique le terme qui dépend du temps dans l'équation II.7 est négligeable, l'équation de Navier-Stokes est alors réduite de l'équation de Stokes :

$$\vec{\nabla} p = \eta \Delta \vec{v} \tag{II.10}$$

L'écoulement est considéré localement comme étant unidirectionnel. On choisit les coordonnées cylindriques (r, z) parce que la géométrie est une sphère qui s'approche d'un plan, ce qui facilite le calcul. L'épaisseur du film liquide $h(r)$ suivant z en fonction de r (Figure II.9) est donnée par :

$$h(r) \approx D + \frac{r^2}{2R} \tag{II.11}$$

Le pincement du liquide confiné entre la sphère et la surface plane produit l'écoulement horizontal du fluide, qui se produit avec une vitesse radiale (horizontale) plus grande que la vitesse verticale ($v_z << v_r$). Les variations radiales de la vitesse sont ainsi faibles par rapport aux variations verticales ($\frac{\partial v_r}{\partial r} << \frac{\partial v_r}{\partial z}$ et $\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} << \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}$).

La pression ne dépend que de r, et la projection de l'équation II.10 suivant r et z donne les équations ci-dessous :

- $\frac{\partial p}{\partial z} = 0$ (II.12)
- $\frac{\partial p}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}$ (II.13)

En intégrant l'équation II.13, on obtient l'équation suivante :

$$v_r(r,z) = \frac{z^2}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} + az + b \tag{II.14}$$

Pour définir les constantes a et b, on suppose que les deux surfaces (surface de la sphère et surface plane) sont mouillantes et donc sans glissement : la vitesse radiale est donc nulle sur la surface plane et sur la surface de la sphère :

$$v_r(r,0) = v_r\left(r, h(r)\right) = 0 \tag{II.15}$$

L'équation II.14 devient :

$$v_r(r,z) = \frac{1}{2\eta} z(z-h(r)) \frac{\partial p}{\partial r} \tag{II.16}$$

Pour expliciter $\frac{\partial p}{\partial r}$, on utilise les coordonnées cylindriques de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r v_r) \tag{II.17}$$

En combinant l'équation (II.16) avec l'équation (II.17) on trouve :

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{2\eta}\frac{z}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(z-h(r)\frac{\partial p}{\partial r}\right] \tag{II.18}$$

Les détails des calculs sont expliqués dans l'annexe de ce chapitre (Annexe A). A partir des expressions analytiques de la pression *p* et de la vitesse radiale v_r, on calcule la force qui agit sur la sphère et qui est égale à l'intégrale de la contrainte totale[3] sur la surface plane :

$$F = \int_0^\infty 2\pi r dr[p - 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z}] \tag{II.19}$$

L'équation complète de cette force a été déterminée par Taylor et publiée par R.G.Horne *et al*. [27] :

$$\vec{F} = -\frac{6\pi\eta R^2}{D}\vec{V}_{sphère} \tag{II.20}$$

Cette expression est valable dans le cadre de l'approximation de lubrification, en d'autre terme quand la distance *D* est très petite devant le rayon de la sphère.

D'autre part, en utilisant les conditions de non glissement sur les deux surfaces dans lesquelles le fluide est confiné, Brenner [28] a trouvé la solution des équations de Navier-Stokes qui gèrent l'écoulement d'un tel fluide dans un cas plus général (pas d'hypothèse concernant *R* et *D*). La forme de la force hydrodynamique [29-31] qui agit sur une sphère solide de rayon *R* qui s'approche avec une vitesse $V_{sphère}$ d'une surface solide est donnée par

$$\vec{F} = -6\pi\eta R\vec{V}_{sphère}\lambda \tag{II.21}$$

Où λ est un coefficient dont l'expression est :

$$\lambda = \frac{4}{3}\sinh\alpha\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)}\left(\frac{2\sinh(2n+1)\alpha + (2n+1)\sinh 2\alpha}{4\sinh^2(n+\frac{1}{2})\alpha - (2n+1)^2\sinh^2\alpha} - 1\right) \tag{II.22}$$

[3] La contrainte est la valeur de la force qui s'exerce sur l'unité de surface

Avec :

$$\alpha = \cosh^{-1}(1+\frac{D}{R}) \tag{II.23}$$

Dans le cas où D est très petit devant le rayon de la sphère ($D<<R$) alors $\lambda = \frac{R}{D}$ et on retombe sur l'équation (II.20). Par contre, lorsque la distance est très grande ($D \to \infty$) alors $\lambda = 1$, on retrouve la formule dite formule de Stokes :

$$\vec{F} = -6\pi\eta R\vec{V}_{sphère} \tag{II.24}$$

$\vec{F}$ est la force de Stokes qui s'exerce sur une sphère en mouvement dans un fluide visqueux, à condition que la sphère soit très loin de la paroi plane.

La loi de Stokes, nommée en l'honneur de George Stokes, est une loi donnant la force de frottement sur une sphère en déplacement dans un fluide. Cette loi s'applique dans les conditions suivantes : le nombre de Reynolds doit être inférieur à 0.1 (écoulement rampant) et la sphère doit être suffisamment loin de tout obstacle ou paroi latérale (on considère qu'une paroi est éloignée lorsqu'elle est à une distance de la sphère plus grande que dix fois le rayon de la sphère). L'expression de cette force a été utilisée pour déterminer la vitesse limite de chute d'une bille dans un fluide visqueux à petit nombre de Reynolds : une bille de rayon R et de densité ρ_s tombe dans un fluide de densité ρ_f et de viscosité η s'étendant à l'infini avec une vitesse terminale qui correspond à l'équilibre entre le poids, diminué de la poussée d'Archimède, et la force de friction visqueuse exercée par le fluide (force de Stokes) :

$$V_{ter\,min\,ale} = \frac{2}{9}\frac{(\rho_s - \rho_f)gR^2}{\eta} \tag{II.25}$$

Avec g l'accélération de la pesanteur.

Cette formule qui est la relation entre la vitesse de chute d'une bille et de la viscosité du fluide est utilisée dans le principe des viscosimètres à chute de bille qui ont été présentés brièvement dans le chapitre I.

II.2.3 Principe de mesure utilisant la force hydrodynamique

La surface de mica sur laquelle est placé le fluide à caractériser peut être déplacée d'une distance qui varie entre 0 et la dizaine de micromètres. De nombreux chercheurs ont utilisé l'expression de la force hydrodynamique dans leurs travaux [32, 33] : ils ont étudié l'interaction entre le liquide et la sphère à faible distance D ($D<<R$), en se basant sur la

mesure de la déflexion d'un levier AFM, cette déflexion résultant des forces agissant sur la sphère collée à l'extrémité du levier, la force correspondant à ce cas est la force de Taylor (l'équation II.20). Dans le cas où *D* est comparable avec le rayon *R* de la sphère, la force de Stokes $F = 6\pi\eta RV_{sphère}$ a été utilisée. Dans le cas intermédiaire entre les deux cas mentionnés, il n'y a pas d'expression simple de la force hydrodynamique autre que celle développée par Brenner (Equation II.21). Nous avons choisi dans un premier temps la combinaison des deux cas limites précédents pour étudier la rhéologie d'un fluide confiné. Le levier étant sensible à la force s'appliquant sur la sphère qui dépend de la viscosité du liquide dans lequel il est immergé, l'extraction des propriétés rhéologiques du liquide étudié (milieu confiné) est par conséquent possible.

L'expression utilisée pour la force hydrodynamique qui agit sur la sphère collée sur un levier (Figure II.9) est dans le premier cas considéré comme étant la somme des deux termes correspondant aux cas limites :

$$F = \frac{6\pi\eta R^2}{D}V + 6\pi\eta RV \qquad \text{(II.26)}$$

η est la viscosité du liquide étudié, *R* est le rayon de la sphère et *V* est la vitesse de déplacement de la surface plane.

La force est toujours dirigée dans le sens de la vitesse. Suivant s'il s'agit de la phase d'approche ou d'éloignement des deux surfaces, la force est soit vers le haut soit vers le bas.

La déflexion d'un levier induite par les comportements rhéologiques d'un liquide est mesurée en fonction de la distance *D* entre les deux surfaces pour accéder à la force hydrodynamique (équation II.26). La multiplication de cette déflexion par la raideur *k* du levier avec la sphère collée, permet la détermination de la force hydrodynamique :

$$\begin{cases} F = \dfrac{6\pi\eta VR^2}{D} + 6\pi\eta RV \\ F = kZ \end{cases} \Rightarrow kZ = \frac{6\pi\eta R^2}{D}V + 6\pi\eta RV \qquad \text{(II.27)}$$

k est la raideur du système levier/sphère (N/m).

La raideur du levier est donnée par le fournisseur, mais après le collage de la sphère les propriétés mécaniques du système levier/sphère ne sont pas celles du levier seul (la raideur

par exemple). Dans la littérature, plusieurs méthodes de calibrage de levier ont été publiées : des méthodes thermiques [34-36], des méthodes géométriques [37-41], des méthodes de transfert de calibrage d'un levier à un autre levier [42] et d'autres méthodes [43-48]. Plus loin dans ce chapitre, nous allons expliquer la méthode que nous avons utilisée pour déterminer la raideur du système levier/sphère, que nous appellerons raideur du levier par abus de langage.

Le déplacement *d* de la surface plane de mica est contrôlé par le système piézoélectrique. La séparation *D* entre les deux surfaces est alors calculée comme indiqué ci-dessous :

$$D = d + Z \tag{II.28}$$

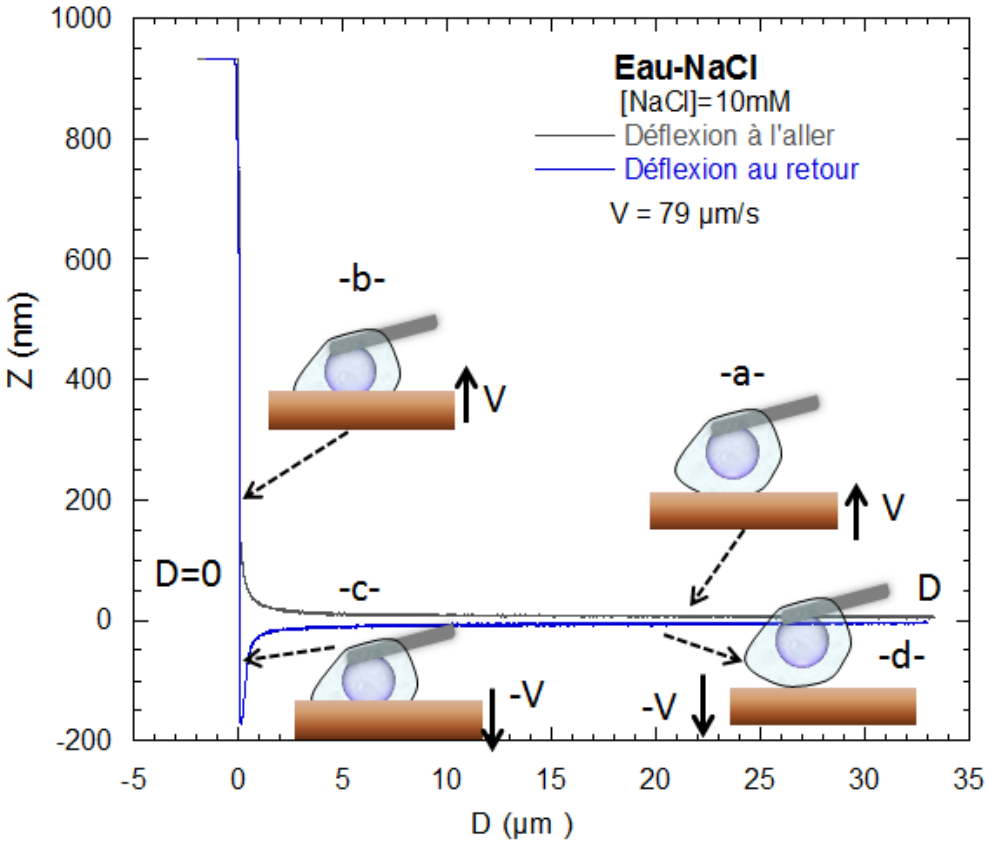


Figure II.10 : *Schémas et mesure de la déflexion d'un levier pendant le déplacement de la surface plane de mica vers la sphère collée sur le levier. La déflexion est positive lors de l'approche vers la sphère, la déflexion est négative lors de l'éloignement de la sphère, a) la surface portant le liquide est loin de la surface de la sphère et elle se déplace vers la sphère, b) la surface portant le liquide est en contact avec la surface de la sphère, c) la surface plane commence à s'éloigner de la surface de la sphère, d) la surface plane portant le liquide est loin de la sphère.*

Sur la Figure II.10, nous présentons un exemple de déflexion d'un levier mesurée par le système optique. La déflexion en fonction de la distance *D* est tracée pendant le déplacement de la surface plane. La déflexion du levier mesurée est positive dans le cas de l'approche de la surface plane vers la sphère. Par contre dans le cas de l'éloignement de la surface plane de la surface de la sphère, la déflexion du levier est négative.

Le contact mécanique (*D=0*) entre la surface de la sphère et la surface plane n'est pas simple à atteindre et à déterminer à cause de la rugosité de la surface de la sphère. La rugosité influe sur la mesure comme déjà mentionné. En effet, nous allons voir que nous avons réussi à mesurer la rugosité de la sphère en se basant sur le principe de la mesure de glissement.

Pour cela, les mesures sont faites avec un fluide newtonien qui ne glisse pas sur la surface (surface hydrophile par exemple pour l'eau). Dans le cas où *D*<<*R*, la force hydrodynamique a pour expression :

$$F = \frac{6\pi\eta R^2}{D} V \tag{II.29}$$

Le rapport de la vitesse sur la force hydrodynamique varie donc linéairement avec la distance *D*. Le graphe de $\frac{V}{F}$ en fonction de *D* est alors une droite qui passe par l'origine (compte tenu de l'équation II.29 utilisée, ceci correspond à une surface lisse qui ne présente pas de rugosité) (Figure II.11).

En présence d'une rugosité *b* sur la surface de la sphère, nous utilisons le principe de mesure de glissement pour déterminer la rugosité de la sphère.

L'expression de la force hydrodynamique corrigée par Vinogradova [24] d'un facteur f^* dans le cas de présence de glissement sur la surface est :

$$F = \frac{6\pi\eta R^2}{D} f^* V \tag{II.30}$$

Avec $$f^* = \frac{1}{4}\left[1 + 6\frac{D}{4b}\left((1+\frac{D}{4b})\ln(1+\frac{4b}{D}) - 1\right)\right]$$

Dans le cas où *D* >> *b*, l'équation II.30 se simplifie et devient :

$$F = \frac{6\pi\eta R^2}{D+b} V \tag{II.31}$$

Alors la représentation de $\frac{V}{F}$ en fonction de la distance *D* est une droite translatée d'une distance *b* par rapport au cas où il n'y a pas de rugosité sur la surface de la sphère (Figure II.12). Cette droite coupe l'axe des abscisses à une distance *D=-b*, qui correspond donc à la valeur de la rugosité. Ainsi l'expression de la force hydrodynamique (Equation 11.26) peut être utilisée en prenant pour l'expression de la distance *D* non pas l'équation II.28 mais l'équation suivante :

$$D = d + Z + b \tag{II.32}$$

d est le déplacement de la surface plane, ce déplacement est connu via le réglage imposé sur le système piézoélectrique et *b* est la rugosité de la sphère.

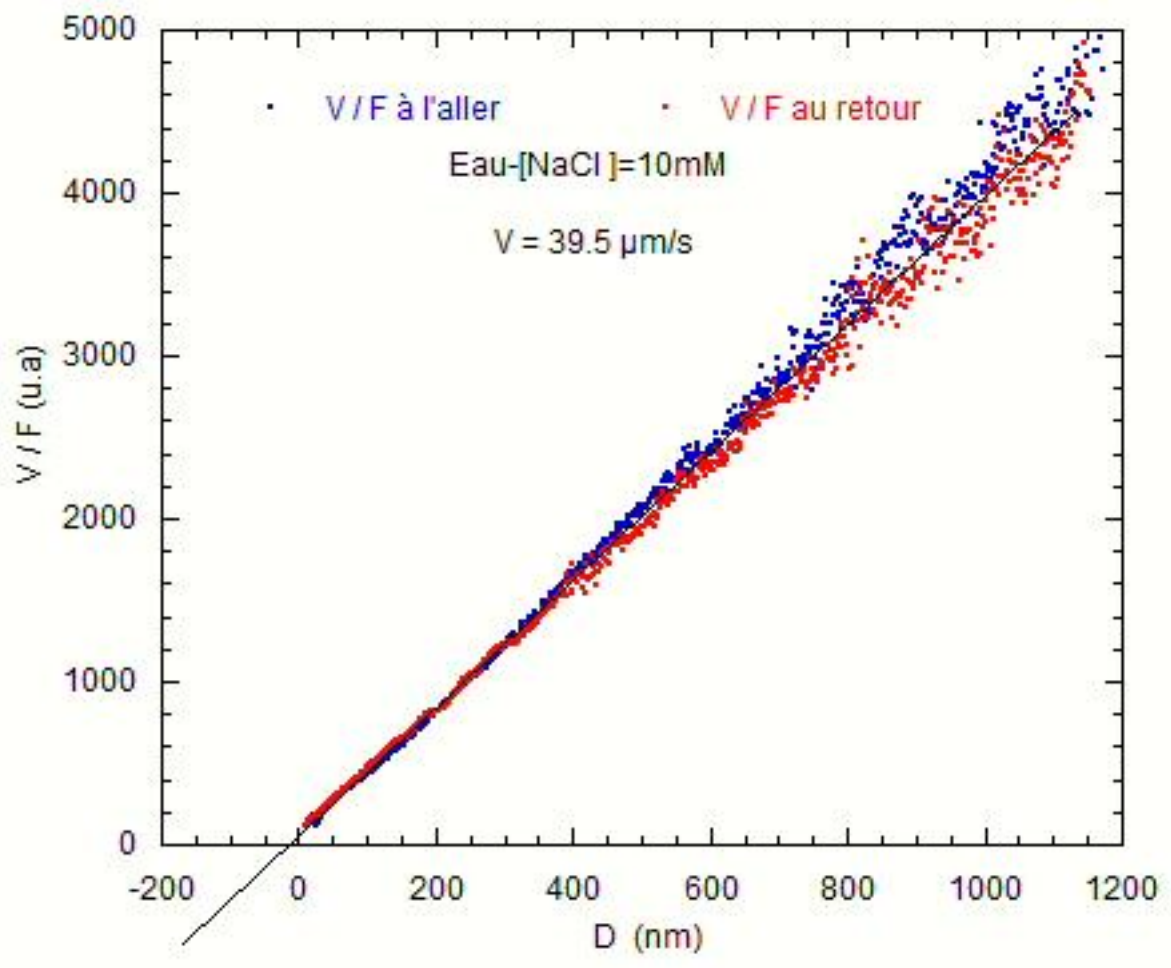


Figure II.11 : *Mélange eau-NaCl [NaCl]=10mM confiné entre une sphère de borosilicate et la surface plane (surface de mica) : le rapport de la vitesse sur la force hydrodynamique en fonction de la distance D à l'aller et au retour, la droite noire représente le fit de* V/F *, la*

vitesse de déplacement de la surface plane suivant z est 39.5µm/s.

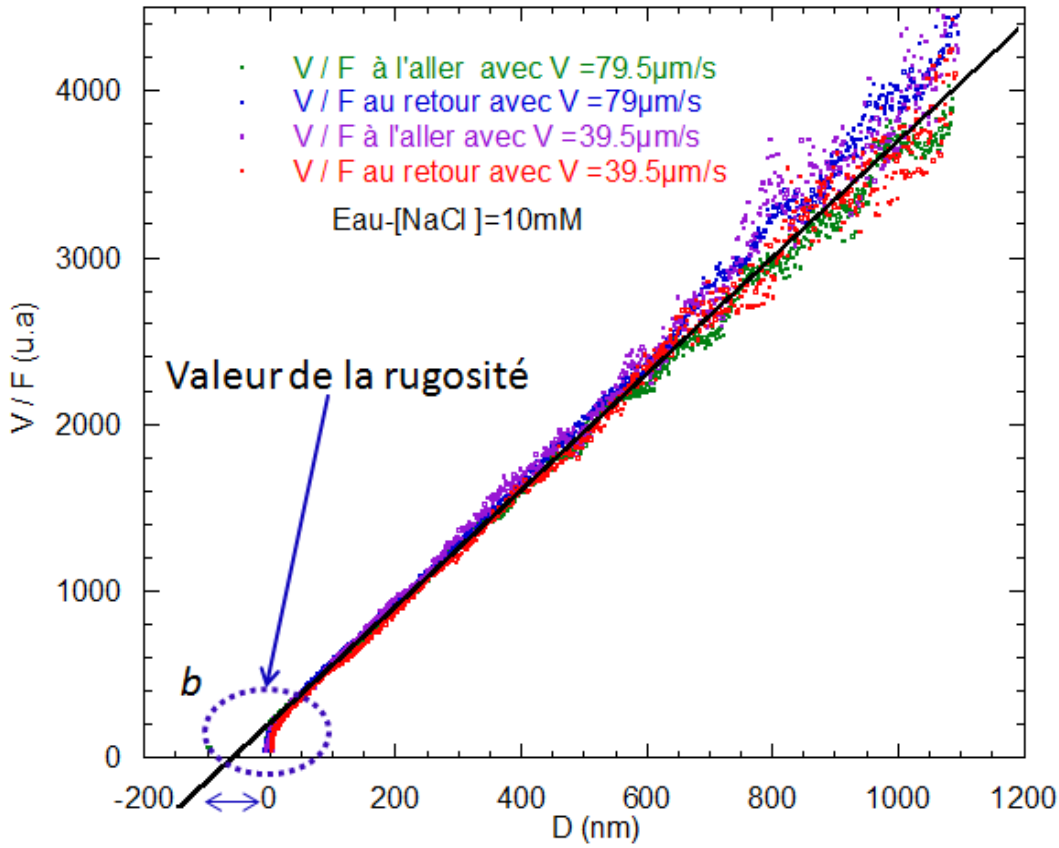


Figure II.12 : *Rapport de la vitesse sur la force hydrodynamique en fonction de la distance D, à différentes vitesses de déplacement de la surface plane à l'aller et au retour. La droite noire est le fit de* V/F .

Sur la Figure II.11 nous présentons l'évolution de V/F en fonction de la distance *D* dans le cas de l'utilisation du mélange eau-NaCl comme liquide confiné. Sur la Figure II.12 nous présentons également V/F en fonction de la distance avec le même liquide confiné mais en utilisant une sphère différente de celle de la Figure II.11. Les deux sphères sont de même type (borosilicate) et de même diamètre, et elles se déplacent avec la même vitesse *V*. Le graphe V/F est une droite qui ne passe pas par l'origine dans le cas de la Figure II.12. L'extrapolation de cette ligne droite coupe l'axe des abscisses à une distance *b* (*b*=60nm). Ceci montre que la sphère de la Figure II.12 est rugueuse et que celle de la Figure II.11 est lisse. L'eau ne glisse pas sur les surfaces hydrophiles, la surface de la sphère est hydrophile, ce qui veut dire que si la surface est lisse l'évolution du rapport de la vitesse sur la force

hydrodynamique est représentée par une ligne droite qui passe par l'origine. C'est pour cette raison que nous étudions toujours le confinement de l'eau afin de vérifier l'état de surface de la sphère, et pour corriger la distance dans le cas de la présence de rugosité.

Nous allons d'abord présenter (Figure II.13) la déflexion du levier en fonction de la distance *D* pour une solution d'eau-NaCl ([NaCl]= 10mM) à l'aller et au retour. Nous observons que la déflexion augmente avec l'augmentation de la vitesse. Cette augmentation est liée à la force hydrodynamique qui dépend de la vitesse. Pour accéder à la viscosité du liquide confiné, nous utilisons l'équation II.26 dont tous les paramètres sont connus dans le cas de l'eau sauf la raideur du levier. La raideur *k* du levier est donc déterminée par le fit de la déflexion en utilisant l'équation II.26.

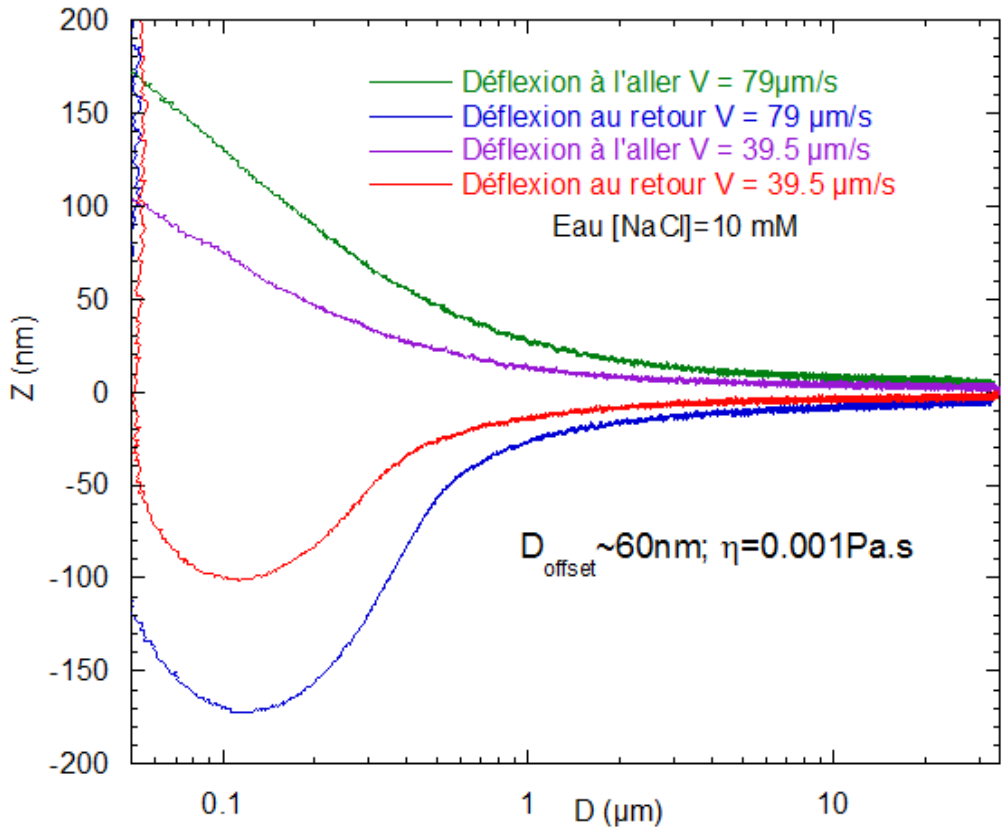


Figure II.13 : *Déflexion d'un levier en fonction de la distance D entre la surface de la sphère et la surface plane de mica qui porte le fluide (Eau-NaCl), les différentes déflexions sont mesurées à plusieurs valeurs de vitesse de déplacement. L'axe des abscisses est en logarithmique.*

Nous montrons sur la Figure II.14 le fit de la déflexion qui donne une estimation de la valeur de la raideur du système levier/sphère. Nous obtenons quasiment la même valeur de raideur pour les différentes courbes. Ces courbes de déflexion sont mesurées pour différentes vitesses imposées à la surface plane. Les courbes en bleu et en vert représentent l'aller et le retour à une vitesse de 79µm/s. Les courbes en rouge et violet représentent respectivement l'aller et le retour à une vitesse de 39.5µm/s.

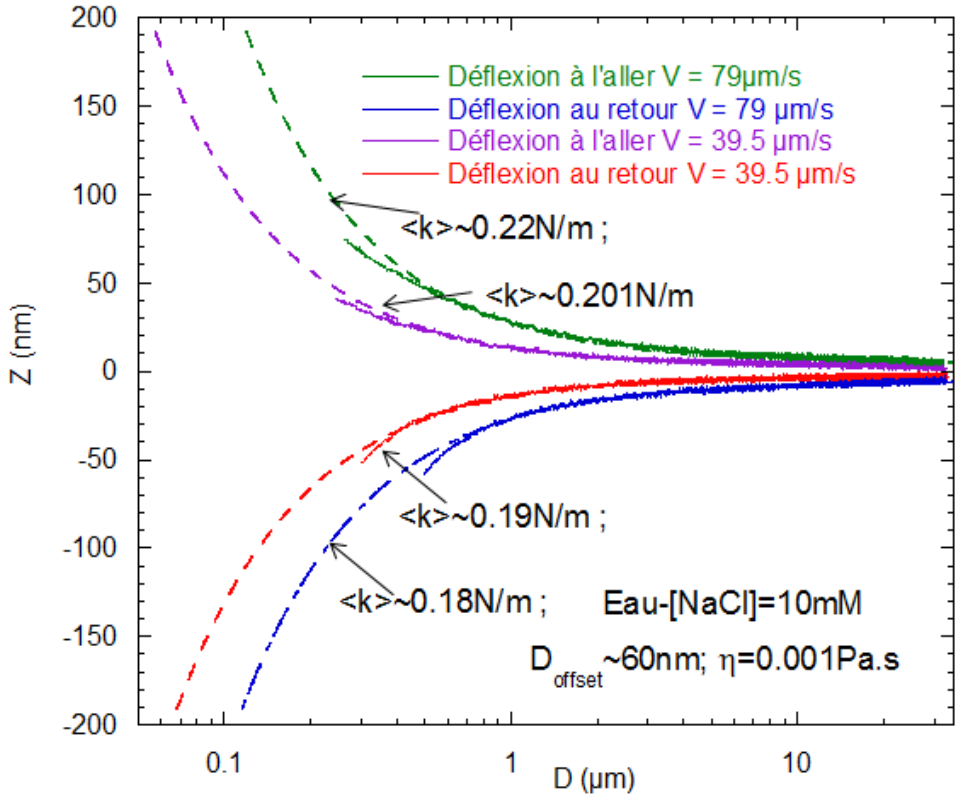


Figure II.14 : *Déflexion mesurée en fonction de la distance D pour un mélange eau-NaCl confiné entre la surface de la sphère en borosilicate et la surface plane en mica. Les lignes en pointillés représentent le fit de la déflexion à l'aller (courbe positive) et au retour (courbe négative). Les courbes de fit correspondent à la courbe théorique de la force hydrodynamique, les valeurs de raideur obtenues ne varient pas beaucoup avec les différentes vitesses imposées.*

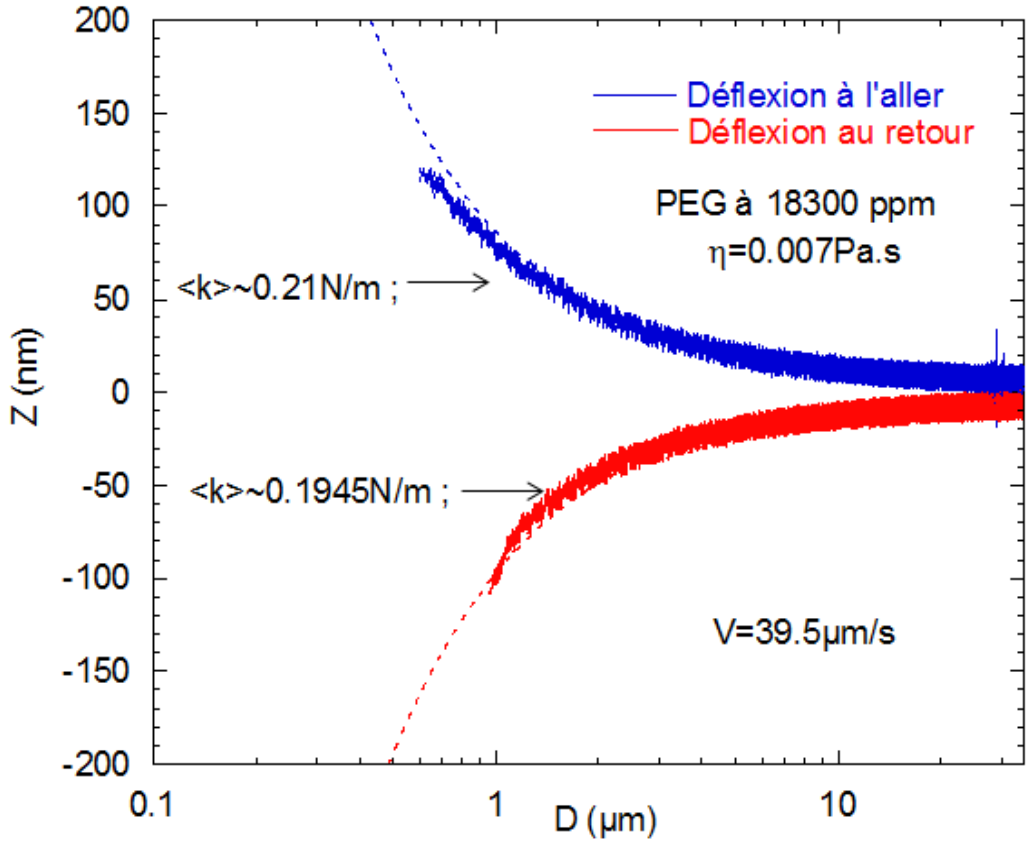


Figure II.15 : *Déflexion en fonction de la distance D pour la solution de PEG confinée entre la surface de la sphère en borosilicate et la surface plane en mica. Les courbes en pointillés en bleu et rouge représentent respectivement le fit de la déflexion à l'aller et au retour. La viscosité de la solution de PEG est égale à 0.007Pa.s, cette valeur a été obtenue par des mesures avec un rhéomètre classique cône/plan.*

Le fit de la déflexion du levier par la formule de la force hydrodynamique peut être considéré comme une méthode de calibrage de la raideur du système levier/sphère. Cependant, si on remplace la solution eau-NaCl par une autre solution newtonienne, on doit retomber sur la même valeur de la raideur du levier, parce que celle-ci ne dépend que des propriétés intrinsèques du système mécanique levier/sphère.

Nous avons utilisé le même principe de fit pour calculer la raideur du même système levier/sphère (Figure II.15) avec une solution plus visqueuse que l'eau comme la solution de PEG (PolyEthylène Glycol de masse molaire 20 000g/mol et de concentration 18 300ppm).

Sur la Figure II.15, les courbes de la déflexion du levier (courbes en trait plein rouge et bleue) sont en accord quantitatif et qualitatif avec les courbes de fit (courbe en pointillés rouge et

bleue). La raideur du système levier/sphère est de l'ordre 0.2N/m. Nous voyons donc que la valeur de raideur obtenue est proche de celle obtenue avec la solution du mélange eau-NaCl. Nous avons montré que la méthode de fit de la déflexion du levier donne la même estimation de la raideur en utilisant plusieurs types des liquides newtoniens de viscosité connue. Cette méthode de détermination de la raideur est donc fiable car reproductible.

II.2.3.1 Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe nous allons caractériser la solution de PEG (liquide confiné) en mesurant sa viscosité en utilisant l'équation II.27. Après avoir mesuré la déflexion induite par la force hydrodynamique sur la Figure II.15 nous traçons la viscosité de la solution de PEG sur la Figure II.16.

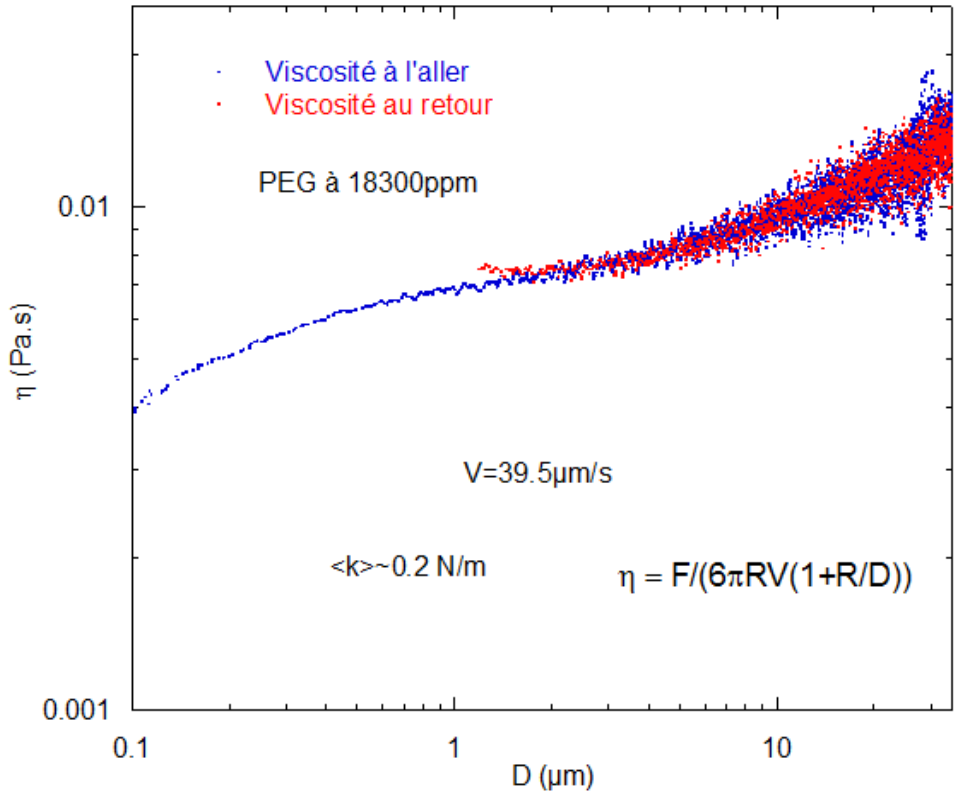


Figure II.16 : *Viscosité de la solution de PEG mesurée en fonction de la distance D entre la surface de la sphère et la surface de mica à l'aller et au retour.*

Nous remarquons que la valeur de la viscosité mesurée pour la solution de PEG (Figure II.15) ne correspond pas à la valeur exacte mesurée au rhéomètre classique (η=0.007Pa.s). De plus

elle diminue lorsque l'on diminue la distance *D* alors que théoriquement la viscosité de la solution de PEG doit être constante et indépendante de la vitesse de cisaillement du liquide. Dans notre cas la vitesse de cisaillement est $\dot{\gamma} = V/D(s^{-1})$.

Les valeurs expérimentales de la viscosité ne sont pas en accord avec les prédictions théoriques bien que les valeurs mesurées du rayon de la sphère et de la raideur du système levier/sphère soient cohérentes avec celles trouvées en utilisant d'autres méthodes. De plus, comme indiqué précédemment, un offset de quelques dizaines de nanomètre sur la distance *D* a été ajouté pour prendre en compte la rugosité de la surface de la sphère. Afin d'avoir un accord avec la prédiction théorique, une fonction de correction doit être ajoutée à l'expression de la force hydrodynamique. Ce point est abordé dans la partie suivante.

II.2.3.2 Fonction de correction pour la force hydrodynamique

La fonction de correction consiste à multiplier la force hydrodynamique de Stokes par un facteur λ^* dépendant du rapport de la distance *D* sur le rayon de la sphère *R*.

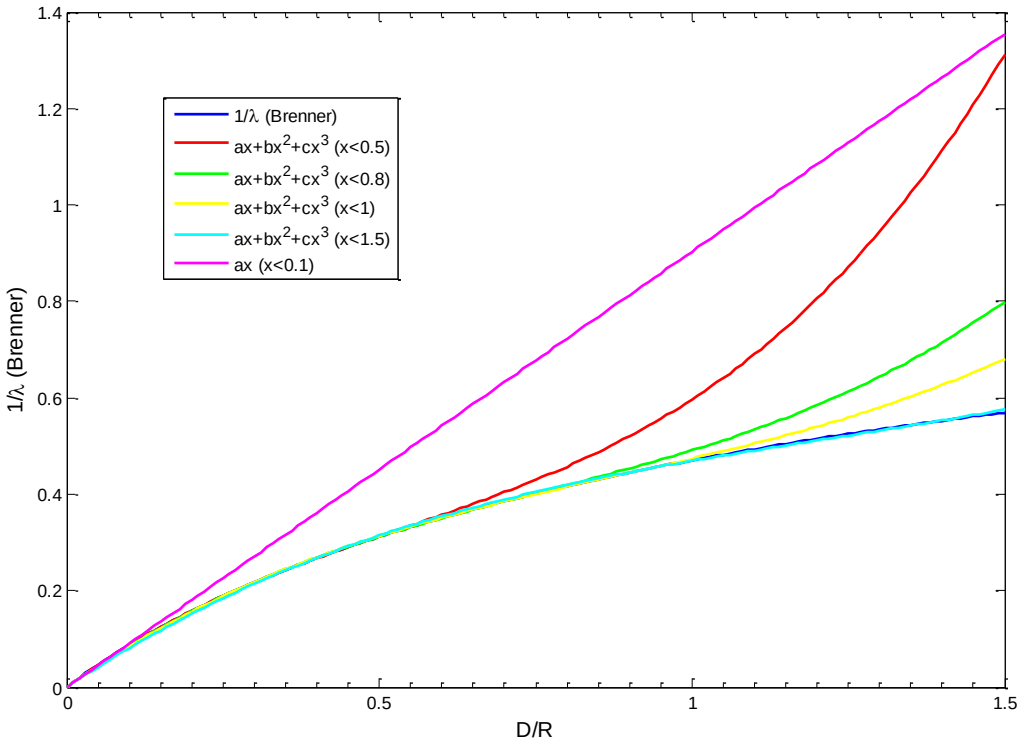


Figure II.17: *Evaluation de la fonction λ^* en fonction du rapport D/R à partir de fits de la fonction 1/λ de Brenner (les différentes courbes mises à part la rose correspondent à différentes gamme du rapport D/R sur lequel le fit d'ordre 3 est fait, la courbe en rose correspond à un fit linéaire pour D/R<0.1).*

Il s'agit d'avoir la même démarche que celle de la fonction de Brenner mais avec une expression plus simple que le coefficient λ de l'équation II.22. Ce facteur λ^*, qui remplacera la fonction λ dans l'équation II.21, est obtenu par fit de la fonction '1/λ', λ étant la fonction de l'équation de Brenner (équation II.22).

Nous traçons sur la Figure II.17 l'allure de la fonction '$1/\lambda$' ainsi que les résultats de différents fits qui correspondent au terme '$1/\lambda^*$'. Les différents fits correspondent à différentes gammes du rapport *D/R*.

Ainsi, cette approche permet d'avoir une expression simple de la force hydrodynamique pour des distances allant jusqu'à la valeur du rayon de la sphère. En fait l'expression de la force hydrodynamique après l'utilisation de la fonction de correction ($\lambda^* = f(D/R)$) devient donc :

$$F = 6\pi\eta RV\lambda^* \tag{II.33}$$

Avec suivant le fit que l'on utilise les expressions suivantes

$$\lambda^* = \frac{1}{a\frac{D}{R} + b\left(\frac{D}{R}\right)^2 + c\left(\frac{D}{R}\right)^3} \tag{II.34}$$

Avec *a*, *b* et *c* des termes dépendants du fit :

Gamme *D/R*	***a***	***b***	***c***
0 ; 1.5	0.862	-0.5408	0.1481
0 ; 1	0.9121	-0.7034	0.2654
0 ; 0.8	0.931	-0.7882	0.3484
0 ; 0.5	0.9613	-0.9779	0.6135
0 ; 0.1	0.9033	0 (fit linéaire)	0 (fit linéaire)

Tableau II.3 : Résultats des fits.

Avec la fonction de correction, la viscosité du liquide confiné s'écrit sous cette forme :

$$\eta = \frac{kZ\left(a\frac{D}{R} + b\left(\frac{D}{R}\right)^2 + c\left(\frac{D}{R}\right)^3\right)}{6\pi RV} \tag{II.35}$$

Il est donc possible d'extraire la viscosité d'un liquide confiné entre la surface de la sphère et la surface plane dans le cas où la distance varie pour de petites valeurs (quasi-contact des deux surfaces) jusqu'à une distance de l'ordre de grandeur du rayon de la sphère.
Il reste à vérifier la valeur de la viscosité obtenue à partir des mesures en prenant en compte la correction de la force hydrodynamique. Sur la Figure II.18, nous traçons la viscosité obtenue pour la solution de PEG en fonction de la distance *D*, en prenant l'équation (II.35) avec les coefficients de l'expression de λ* correspondant à la gamme de 0 et 0.5 du tableau II.3.

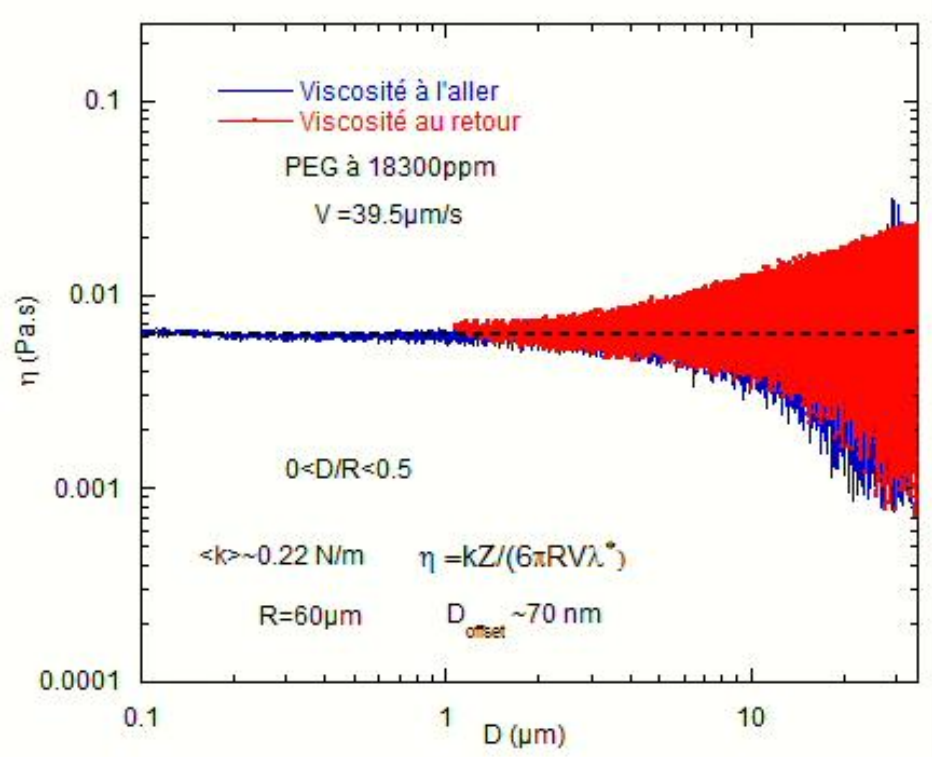


Figure II.18 : *Viscosité d'un liquide confiné (solution de PEG) entre la surface de la sphère et la surface plane de mica (prise en compte de la correction de la force*

Nous remarquons que les courbes de la viscosité obtenues lors de l'approche ou de l'éloignement de la surface plane sont superposées. La vitesse de déplacement de la surface plane à l'aller et au retour était de 39µm/s. La valeur de la viscosité est constante et est indépendante de la distance *D*. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques pour lesquelles la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement, ils ont aussi été vérifiés par des mesures faites avec un rhéomètre cône/plan (η=7cP) (dans l'annexe A.2). Nos

résultats montrent qu'en utilisant ce principe, nous avons mesuré la viscosité d'une solution de 7cP c'est-à-dire sept fois plus visqueuse que l'eau (comme mesuré avec le rhéomètre classique). Ceci valide la méthode de mesure et elle pourra donc être utilisée pour caractériser la rhéologie d'autres types des fluides.

II.2.4 Deuxième méthode d'analyse

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré une méthode qui permet la détermination des propriétés rhéologiques d'un fluide newtonien tout en considérant que le liquide étudié est purement visqueux.

Dans ce paragraphe, nous proposons une autre méthode qui nous permet de déterminer les propriétés rhéologiques d'un fluide confiné entre la surface de la sphère et la surface plane de mica. Dans cette méthode, nous allons séparer la partie visqueuse et la partie élastique de la viscosité.

Nous considérons que les forces qui agissent sur la sphère se décomposent en deux parties : une force hydrodynamique de module F_h et une force élastique de module F_e. Comme dans le cas précédent, la force hydrodynamique est dirigée dans le même sens que la vitesse de déplacement de la surface plane. Par contre, la force élastique est toujours dirigée vers le haut (dans les deux cas le liquide est 'comprimé' et s'oppose à cette 'compression' comme la force exercée par un ressort comprimé).

Le principe de cette méthode se détaille comme suit :

- A l'aller, quand la surface plane se déplace vers la sphère collée sur un levier, la projection suivant l'axe vertical de l'équilibre des forces donne

$$F_h + F_e = kZ_a \tag{II.36}$$

- Au retour, quand la surface plane s'éloigne de la sphère collée à l'extrémité du levier, cette équation devient :

$$-F_h + F_e = kZ \tag{II.37}$$

Où k est la raideur du système levier/sphère, Z_a est la déflexion à l'aller et Z_r est la déflexion au retour.

La somme et la soustraction des équations (II.36) et (II.37) nous donnent successivement les modules de la force élastique et de la force hydrodynamique :

$$2F_e = k(Z_a + Z_r) \tag{II.38}$$

$$2F_h = k(Z_a - Z_r) \tag{II.39}$$

A partir de l'expression de la force calculée par Brenner (équation (II.21)), les expressions de la force hydrodynamique et de la force élastique peuvent se déduire en remplaçant la viscosité respectivement par sa partie réelle (visqueuse) et par sa partie imaginaire (élastique). Connaissant les déflexions à l'aller et au retour il est alors possible de déterminer les parties réelles et imaginaires de la viscosité à l'aide des équations suivantes :

$$\eta^* = \eta' - j\eta'' \begin{cases} \eta' = \dfrac{k(Z_a - Z_r)}{12\pi RV\lambda} \\ \eta'' = \dfrac{k(Z_a + Z_r)}{12\pi RV\lambda} \end{cases} \tag{II.40}$$

où η' est la partie visqueuse de la viscosité, et η'' la partie élastique de la viscosité.

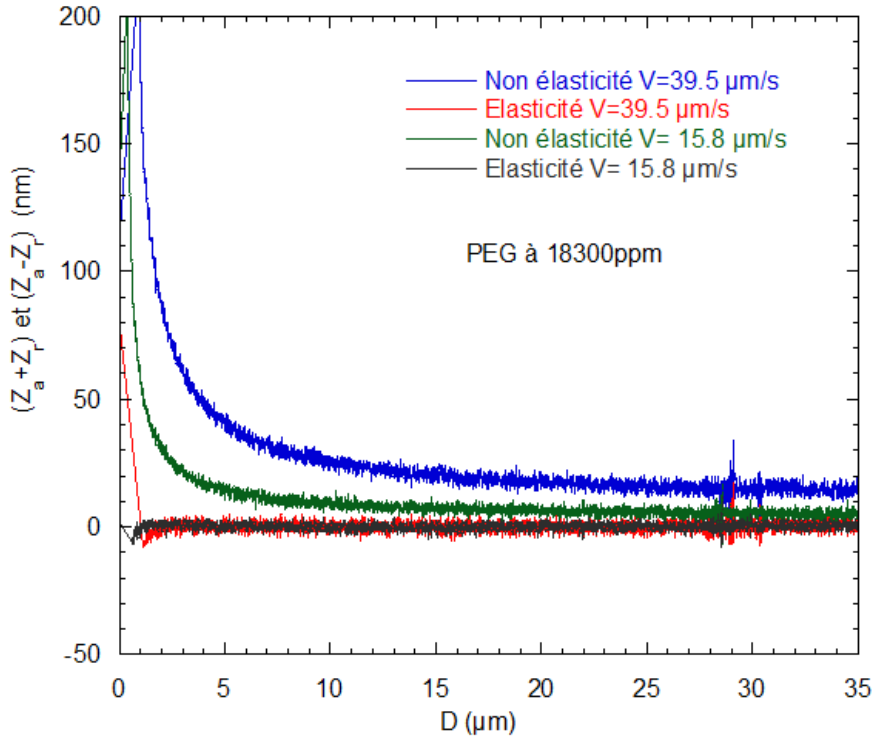


Figure II.19 : *Somme et soustraction de la déflexion à l'aller et au retour en fonction de la distance D. Mesures effectuées avec solution de PEG de concentration 18 300ppm à différentes vitesses.*

A l'aide de la Figure II.19, nous allons confirmer le fait que la méthode présentée dans le paragraphe précédent employée sur un fluide newtonien donne une estimation de la viscosité 'élastique' nulle. Sur cette figure, nous avons tracé la somme et la soustraction de la déflexion

dans le cas de la solution de PEG à différentes vitesses de déplacement de la surface plane et nous en déduisons les propriétés rhéologiques de la solution de PEG (propriété visqueuse et élastique).

En effet, la somme de la déflexion qui représente la force élastique exercée sur la sphère par le liquide newtonien (solution de PEG) est nulle (courbe rouge et courbe noire). D'autre part, la différence de déflexion qui représente la force hydrodynamique ne s'annule pas (courbe verte et courbe bleue).

Sur la Figure II.19, nous représentons la partie réelle et la partie imaginaire de la viscosité d'une solution de PEG. La partie réelle est une ligne droite constante et indépendante de la distance *D*. On retrouve donc la caractéristique d'un fluide newtonien, la viscosité reste constante en fonction de la vitesse de cisaillement et de la contrainte appliquée (cf. courbe noire et courbe bleue). La partie imaginaire (courbe verte et courbe rouge) correspondant à la partie élastique est nulle pour la solution de PEG. Nous avons donc la confirmation avec ces mesures que la solution de PEG est un fluide newtonien qui ne possède pas d'élasticité.

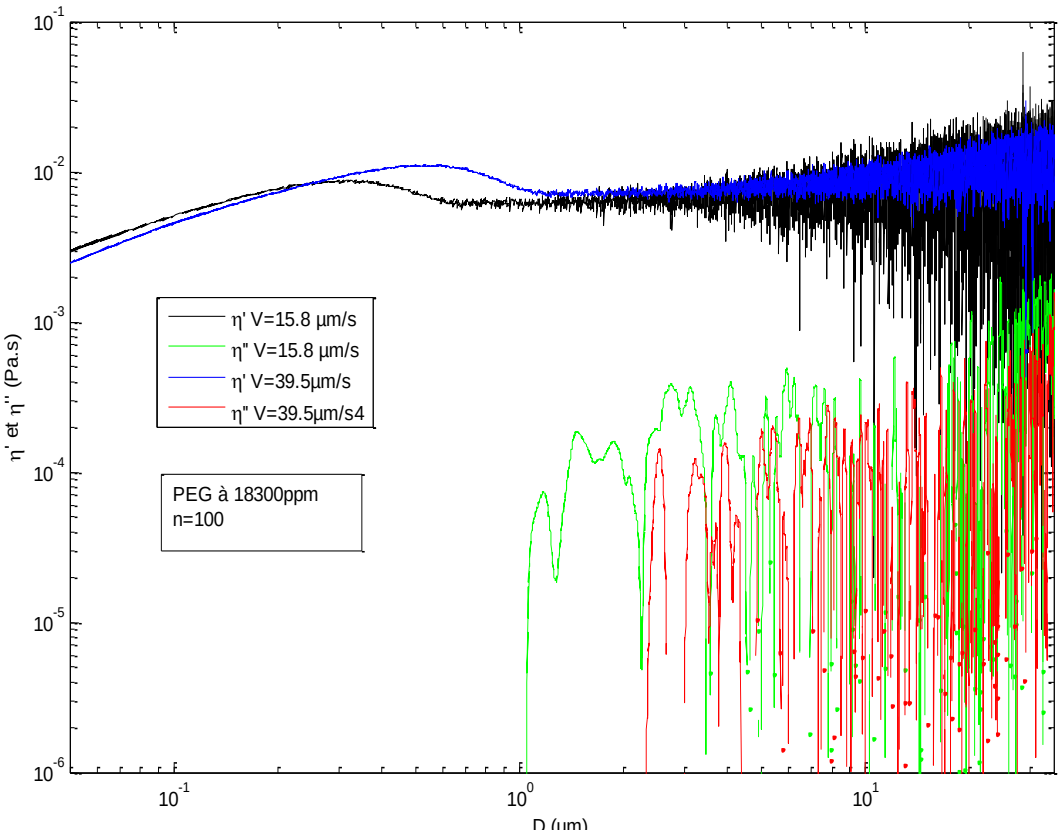


Figure II.20 : *Partie réelle et partie imaginaire de la viscosité pour la solution de PEG à 18 300ppm. La vitesse de déplacement de la surface plane est 39.5µm/s et 15.8µm/s.*

Les valeurs de la partie réelle de la viscosité d'une solution de PEG obtenues avec la deuxième méthode exposée ci-dessus ($\eta' = 7cP$ et $\eta'' = 0cP$) sont cohérentes avec les valeurs de la viscosité mesurées par la première analyse (paragraphe II.2.3.2) et ces valeurs ont été validées par la mesure faite par un rhéomètre cône/plan.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré qu'une sphère collée sur un levier d'un AFM pouvait être utilisée pour étudier les propriétés rhéologiques d'un fluide newtonien confiné entre deux surfaces. Nous avons vu les étapes qui précèdent la caractérisation d'un fluide : le collage de la sphère, son imagerie et la méthode de calibrage du système levier/sphère. Nous avons vu que le principe est basé sur la mesure de la déflexion du levier qui est induite par la force hydrodynamique qui agit sur la surface de la sphère lors du pincement du liquide. A partir de la mesure de la déflexion du levier supportant la sphère, nous avons réussi à extraire la viscosité du liquide confiné, incluant la partie réelle et la partie imaginaire de celle-ci. La viscosité obtenue pour un fluide newtonien est réelle, constante et indépendante de la vitesse de cisaillement. Les résultats obtenus sont cohérents avec le comportement bien connu des fluides newtoniens. Nous avons ici vérifié la méthode utilisée à l'aide de fluides newtoniens, elle est maintenant applicable pour tous les types de liquides. Cette méthode est comparable à un rhéomètre qui caractérise de manière classique et sur des épaisseurs de liquides importantes, les propriétés rhéologiques d'un fluide.

II.4 Références du Chapitre II

1. G.Binnig *et al., Atomic Force Microscope.* Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
2. T.R, *Trends in surface roughness.* International Journal of Machine Tools and Manufacture, 1998. **38**(5–6): p. 405-411.
3. T.R.Thomas et B.G.Rosén, *Determination of the optimum sampling interval for rough contact mechanics.* Tribology International, 2000. **33**(9): p. 601-610.
4. C.Y.Poon et B.Bhushan, *Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM et non-contact optical profiler.* Wear, 1995. **190**(1): p. 76-88.
5. O.I.Vinogradova et G.E.Yakubov, *Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions.* Physical Review E, 2006. **73**(4): p. 045302.
6. J.Nikuradse, *Laws of turbulent flow in smooth pipes.* NASA, 1932: p. 359.
7. S.Rchardson, *No-slip boundary-condition.* J.fluide Mech, 1973. **59**(04): p. 707-719.

8. E.Bonaccurso *et al., Surface Roughness and Hydrodynamic Boundary Slip of a Newtonian Fluid in a Completely Wetting System.* Physical Review Letters, 2003. **90**(14): p. 144501.
9. S.Gexiao *et al., Confined liquid: Simultaneous observation of a molecularly layered structure and hydrodynamic slip.* The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(22): p. 10311-10314.
10. P.A.Thompson et S.M.Troian, *A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces.* Nature, 1997. **389**(6649): p. 360-362.
11. J.M.Georges *et al., Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces.* The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(9): p. 7345-7360.
12. O.I.Vinogradova et G.E.Yakubov, *Dynamic Effects on Force Measurements. 2. Lubrication and the Atomic Force Microscope.* Langmuir, 2003. **19**(4): p. 1227-1234.
13. S.Richardson, J.Fluid Mech, 1973: p. 59:707.
14. G.Binnig et H.Rohrer, *In touch with atoms.* Reviews of Modern Physics, 1999. **71**(2): p. S324-S330.
15. G.Binnig *et al., Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy.* Physical Review Letters, 1982. **49**(1): p. 57-61.
16. A.Maksumov *et al., Enhanced feature analysis using wavelets for scanning probe microscopy images of surfaces.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **272**(2): p. 365-377.
17. E.S.Gadelmawla *et al., Roughness parameters.* Journal of Materials Processing Technology, 2002. **123**(1): p. 133-145.
18. E.Bonaccurso *et al., Hydrodynamic Force Measurements: Boundary Slip of Water on Hydrophilic Surfaces and Electrokinetic Effects.* Physical Review Letters, 2002. **88**(7): p. 076103.
19. N.V.Churaev *et al., Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces.* Journal of Colloid et Interface Science, 1984. **97**(2): p. 574-581.
20. J-L.Barrat et L.Bocquet, *Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface.* Physical Review Letters, 1999. **82**(23): p. 4671-4674.
21. L.Zhu *et al., Reliable Measurements of Interfacial Slip by Colloid Probe Atomic Force Microscopy. I. Mathematical Modeling.* Langmuir, 2011. **27**(11): p. 6701-6711.
22. J-L.Barrat et L.Bocquet, *Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface.* Faraday Discussions, 1999. **112**: p. 119-128.
23. D.Y.C.Chan et R.G.Horn, *The drainage of thin liquid films between solid surfaces.* The Journal of Chemical Physics, 1985. **83**(10): p. 5311-5324.
24. O.I.Vinogradova, *Drainage of a Thin Liquid Film Confined between Hydrophobic Surfaces.* Langmuir, 1995. **11**(6): p. 2213-2220.
25. J.L.Hannah *et al., Precision AFM Measurements of Dynamic Interactions between Deformable Drops in Aqueous Surfactant and Surfactant-Free Solutions.* Langmuir, 2011. **27**(6): p. 2676-2685.
26. P.I.Oden *et al., Viscous drag measurements utilizing microfabricated cantilevers.* Applied Physics Letters, 1996. **68**(26): p. 3814-3816.

27. R.G.Horne *et al., Hydrodynamic slippage inferred from thin film drainage measurements in a solution of nonadsorbing polymer.* The Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(14): p. 6424-6433.
28. H.Brenner, *The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface.* Chemical Engineering Science, 1961. **16**: p. 242-251.
29. Y.Tsuji, S.H.T.T.a., *Fluide Force Acting on a Falling Particle toward a Plane Wall.* Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. B, 2000. **66**(0387-501): p. 2313-2319.
30. V.S.Craig, *et al., In Situ Calibration of Colloid Probe Cantilevers in Force Microscopy: Hydrodynamic Drag on a Sphere Approaching a Wall.* Langmuir, 2001. **17**(19): p. 6018-6022.
31. A.Maali et B.Bhusham, *Boundary slip and nanobubble study in micro/nanofluidics using atomic force microscopy.* Soft Matter, 2010. **6**(1): p. 29.
32. S.Guriyanova *et al., Hydrodynamic drainage force in a highly confined geometry: role of surface roughness on different length scales.* Microfluidics and Nanofluidics, 2010. **8**(5): p. 653-663.
33. R.R.Dagastine *et al., Forces between two oil drops in aqueous solution measured by AFM.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **273**(1): p. 339-342.
34. H.J.Butt et M. Jaschke, *Calculation of thermal noise in atomic force microscopy.* Nanotechnology, 1995. **6**(1): p. 1.
35. N.A.Burnham, et *al., Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers.* Nanotechnology, 2003. **14**(1): p. 1.
36. G.A.Matei *et al., Precision and accuracy of thermal calibration of atomic force microscopy cantilevers.* Review of Scientific Instruments, 2006. **77**(8): p. 083703-6.
37. E.G.Cain *et al., Force Calibration in Lateral Force Microscopy.* Journal of Colloid et Interface Science, 2000. **227**(1): p. 55-65.
38. J.E.Sader *et al., Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers.* Review of Scientific Instruments, 1999. **70**(10): p. 3967-3969.
39. J.L.Hutter et J.Bechhoefer, *Calibration of atomic-force microscope tips.* Review of Scientific Instruments, 1993. **64**(7): p. 1868-1873.
40. J.P.Clevelet *et al., A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy.* Review of Scientific Instruments, 1993. **64**(2): p. 403-405.
41. B.Ohler, *Cantilever spring constant calibration using laser Doppler vibrometry.* Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(6): p. 063701-5.
42. B.Ohler, *Application note 94: practical advice on the determination of the cantilever spring constants.* http://www.veeco.com/library.
43. S.J.Kennedy *et al., A method for atomic force microscopy cantilever stiffness calibration under heavy fluid loading.* Review of Scientific Instruments, 2009. **80**(12): p. 125103-8.
44. T.S.Rodrigues *et al., Influence of the spring constant of cantilevers on hydrodynamic force measurements by the colloidal probe technique.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical et Engineering Aspects, 2010. **354**(1–3): p. 72-80.

45. A.R.Hodges *et al., Improved atomic force microscope cantilever performance by ion beam modification.* Review of Scientific Instruments, 2001. **72**(10): p. 3880-3883.
46. T.Pettersson *et al., Comparison of different methods to calibrate torsional spring constant et photodetector for atomic force microscopy friction measurements in air and liquid.* Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(9): p. 093702-8.
47. G.V.Lubarsky et G.Hahner, *Calibration of the normal spring constant of microcantilevers in a parallel fluid flow.* Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(9): p. 095102-5.
48. S.M.Notley *et al., Calibration of colloid probe cantilevers using the dynamic viscous response of a confined liquid.* Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(9): p. 4026-4032.

III Chapitre III : Mesures rhéologiques de fluides non-newtoniens par approche et retrait d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM.

III.1 Introduction

Nous avons expliqué dans le chapitre précédent qu'un fluide newtonien possède un comportement visqueux indépendant de la vitesse de cisaillement. Pour ces fluides, la proportionnalité entre la vitesse de cisaillement et les contraintes appliquées conduit à une viscosité constante. Les fluides non-newtoniens se comportent différemment lorsqu'ils subissent des contraintes. Un fluide non-newtonien possède deux propriétés : un aspect élastique (comme un solide) et un aspect visqueux (comme un liquide). La viscosité d'un fluide non-newtonien varie avec la vitesse de cisaillement. A partir d'un cisaillement critique le fluide a ses propriétés internes qui se modifient.

De par ces propriétés particulières, la manipulation de fluides non-newtoniens est plus compliquée que celle de fluides newtoniens et la compréhension de leurs comportements rhéologiques demande des efforts théoriques, expérimentaux et computationnels. Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé des méthodes expérimentales qui ont permis d'étudier les propriétés rhéologiques de fluides newtoniens. Pour cela, le fluide a été confiné entre la surface d'une sphère et une surface plane (surface de mica). A partir des mesures de la déflexion du levier AFM lors du déplacement de la surface de mica vers la sphère collée à l'extrémité de ce levier, nous avons extrait les propriétés de fluides newtoniens dont la viscosité est constante et indépendante de la vitesse de cisaillement. Les résultats obtenus ont été confirmés par les méthodes classiques de mesure par exemple dans le cas d'une solution de PEG (PolyEthylène Glycol). Ces résultats nous ont poussés à utiliser le même principe et le même système de mesure pour étudier la rhéologie de fluides non-newtoniens.

Nous allons d'abord rappeler la notion de viscoélasticité, puis nous allons décrire les mesures de rhéologie d'une solution de Polyacrylamide faites avec un rhéomètre classique de type cône/plan. Ensuite nous utiliserons la méthode utilisée dans le second chapitre sur cette même solution. Enfin, les méthodes utilisées et les résultats obtenus seront discutés.

III.2 Viscoélasticité

La viscoélasticité correspond à un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique (déformation proportionnelle à la contrainte et reliée à celle-ci par les coefficients

d'élasticité) et celui d'un liquide (taux de cisaillement croissant avec la contrainte). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, il existe deux modèles qui illustrent le comportement d'un fluide viscoélastique : le modèle de fluide de Maxwell et le modèle de solide de Kelvin-Voigt. Le modèle de Maxwell est utilisé plus particulièrement dans l'étude des fluides viscoélastiques qui ont un comportement proche de celui des fluides visqueux. La viscosité complexe, η*, est définie en fonction du module complexe de cisaillement, G^* [1], sa partie réelle, η', est directement reliée au comportement visqueux du fluide alors que sa partie imaginaire, η'', est liée à l'élasticité du matériau :

$$\eta^* = \eta' - j\eta'' = \frac{G^*}{j\omega} \tag{III.1}$$

Avec :

$$G^* = G' + jG'' \tag{III.2}$$

Donc :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ et } \eta'' = \frac{G'}{\omega} \tag{III.3}$$

Où η^* est la viscosité complexe (Pa.s), η' et η'' sont les parties réelles et imaginaires de la viscosité, G^* est le module de cisaillement complexe, G' et G'' sont les parties réelles et imaginaires du module de cisaillement.

III.2.1 Polymère

L'origine du mot polymère vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué des longues chaines où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère) [2]. Les liaisons chimiques fortes sur une même chaine assurent la cohésion entres les atomes. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières. Les chaines macromoléculaires résultent de l'assemblage d'unités de répétition. Cet assemblage est réalisé dans un réacteur à partir de petites molécules appelées monomères. La chaine macromoléculaire est susceptible de se replier et de se déplier. Les dimensions caractérisant la macromolécule désordonnée sont définies généralement de manière statistique par deux grandeurs : soit par la distance quadratique moyenne entre les extrémités de la chaine $\langle r^2 \rangle$, ou par le rayon de giration *s*

défini par la racine carrée de $\langle s^2 \rangle$. Où *r* est la distance entre les deux extrémités des chaines et *s* représente la distance des motifs constitutifs (ou segments) depuis le centre de gravité de la chaine.

Le polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante. A l'état solide, il peut être utilisé comme matériaux moyennant des propriétés mécaniques suffisantes. Un polymère liquide à température ambiante peut être transformé en matériau solide s'il est réticulable. Les polymères ont un comportement viscoélastique, ils ont simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux.

III.2.2 Solution de polyacrylamide

De nombreux fluides sont des fluides viscoélastiques (peinture, sabelle mouillée, solution de polymère, fluide de Boger, etc.). Les fluides viscoélastiques se comportent de manière différente suivant la vitesse de cisaillement ou la contrainte appliquée. Parmi ces fluides viscoélastiques, nous avons choisi comme fluide d'étude dans ce chapitre, une solution de polyacrylamide diluée. Le polyacrylamide est flexible et est connu dans la littérature pour les études concernant son comportement rhéologique [3-7].

Le **PolyAcrylaMide (PAM)** est un polymère (-CH_2-CH (-$CONH_2$)-) formé à partir d'acrylamide (Figure III-1). Il se réticule en incorporant dans le mélange de polymérisation un dérivé bi-fonctionnel d'acrylamide : le N,N'-méthylène-bis-acrylamide (CH_2=CH-CO-NH-)$_2CH_2$. La taille de la chaine de polyacrylamide est d'environ 300nm. Il se dilue dans l'eau et dans des substances ioniques telles que le sel (chlorure de sodium, NaCl) qui permet au polyacrylamide de libérer des substances absorbées.

La préparation d'une solution de polyacrylamide est faite au sein d'une salle de chimie. Au début, on mélange une poudre de polyacrylamide de masse molaire de 18×10^6 g/Mol avec de l'eau et du NaCl ([NaCl]=10mM). Ensuite, on met pendant un jour la solution de polyacrylamide dans un four à une température d'environ 50°C pour assurer la dissolution des poudres dans l'eau ionisée. Après la préparation de cette solution, on détermine les caractéristiques rhéologiques avec un rhéomètre classique de type cône/plan.

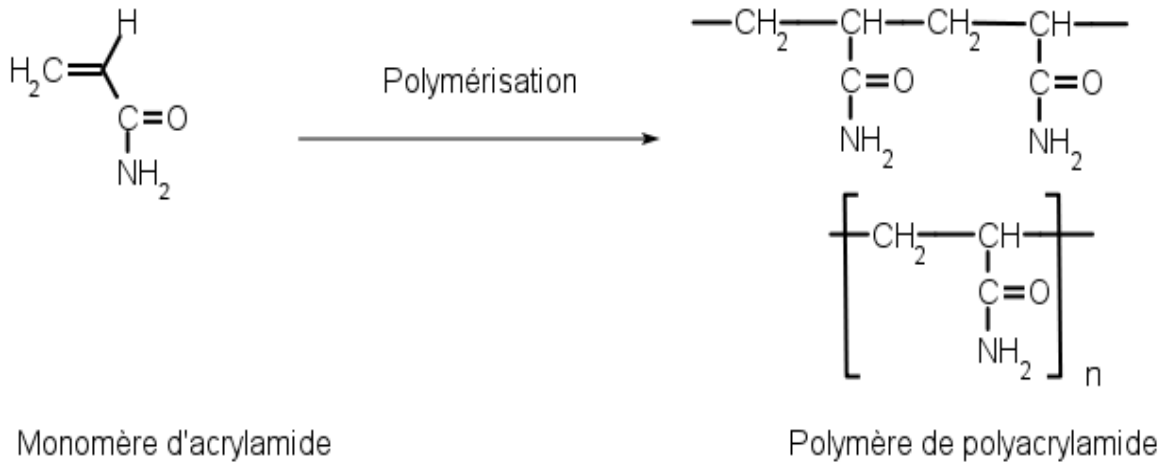


Figure III.1 : Polymérisation de monomère d'acrylamide.

III.3 Rhéologie d'une solution de PAM déterminée à l'aide d'un rhéomètre

III.3.1 Rhéomètre cône/plan

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre de type cône/plan comme indiqué sur la Figure III-2 (domaine de fréquence : 10^{-3}-10^{4} Hz). Lorsque le cône est soumis à une rotation, les contraintes créées par le matériau sont transmises au plateau inférieur immobile. Si l'angle au sommet du cône est assez grand, la vitesse de déformation est constante en tous points et le couple transmis au plateau est proportionnel à la viscosité du matériau. Le taux de cisaillement est lié à la vitesse de rotation appliquée Ω par l'expression suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan\alpha} \qquad \text{(III.4)}$$

$\dot{\gamma}$ (s^{-1}) est la vitesse de cisaillement, Ω est la vitesse angulaire (rad/s), et α est l'angle entre le cône et le plan. Il est possible d'établir une relation montrant que, pour un angle inférieur ou égal à 5° ($\tan\alpha \approx \alpha$), la contrainte de cisaillement σ et le couple appliqué Γ sont liés par l'expression suivante :

$$\Gamma = \frac{2\pi R^3}{3}\sigma(\dot{\gamma}) \qquad \text{(III.5)}$$

Où *R* est le rayon du cône.

La contrainte de cisaillement est définie par :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \tag{III.6}$$

avec η la viscosité du fluide.

En remplaçant l'expression de la contrainte (Eq III.5) dans l'équation (III.6), on obtient la viscosité du fluide en fonction de la vitesse angulaire

$$\eta = \frac{3\Gamma\alpha}{2\pi\Omega R^3} \tag{III.7}$$

En régime oscillatoire les mesures de l'amplitude du couple et de son déphasage par rapport à la contrainte donnent ainsi accès à la viscosité complexe ou de façon équivalente au module de cisaillement complexe.

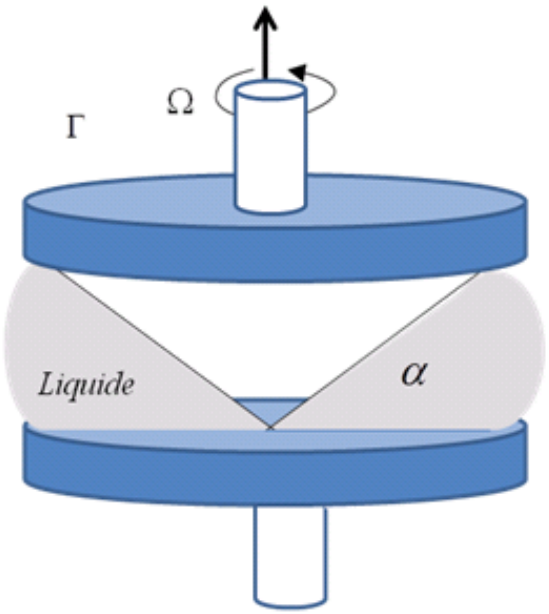


Figure III.2 : *Schéma de fonctionnement d'un rhéomètre cône/plan.*

III.3.2 Résultats obtenus avec le rhéomètre.

Nous avons utilisé ce type de rhéomètre pour étudier les comportements rhéologiques d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations en fonction de la vitesse de cisaillement.

Dans un premier temps, nous avons choisi une solution de polyacrylamide avec une concentration de 800ppm. On la dépose entre le cône et la surface plane, puis on applique une

contrainte sinusoïdale dont la pulsation varie entre 10^{-2} et 10^{1} rad/s, afin de mesurer la partie réelle et la partie imaginaire du module du cisaillement dans cette gamme de fréquence.

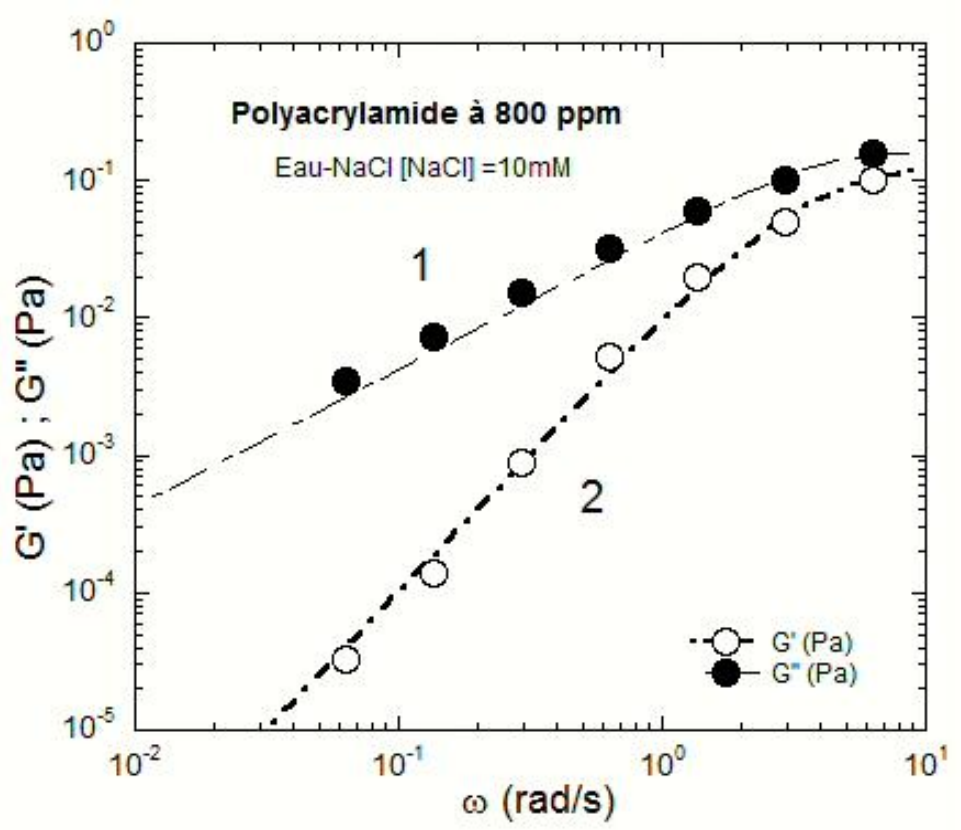


Figure III.3 : *Evolution de G' et G'' en fonction de la pulsation ω (échelle log-log) d'une solution de polyacrylamide à 800ppm et NaCl ([NaCl]=10mM) décrit par le modèle de Maxwell. Les mesures ont été faites à température ambiante T=25°C.*

Sur la Figure III-3, nous traçons la partie réelle et la partie imaginaire du module de cisaillement complexe d'une solution de polyacrylamide de concentration 800ppm en fonction de la pulsation ω. Les lignes en pointillés correspondent à un ajustement avec le modèle de Maxwell et les cercles correspondent aux mesures. La solution se comporte essentiellement comme un fluide visqueux avec un module visqueux G'' croissant linéairement avec la pulsation ω. L'influence du module de perte (ou module visqueux) est dominant par rapport à celui du module de conservation G' (partie réelle du module de cisaillement) qui varie linéairement avec le carré de la fréquence. Nous pouvons calculer le temps caractéristique de relaxation viscoélastique qui correspond au croisement de G' et G''. C'est donc le temps pendant lequel le fluide garde la mémoire de sa forme initiale après le début de l'écoulement.

A partir de ces mesures du module de cisaillement, on peut en déduire la viscosité complexe de la solution de polyacrylamide dans cette gamme de fréquence en se basant sur l'équation (III.1). Les mesures du module de cisaillement ont été faites pour différentes concentrations d'une solution de polyacrylamide. Celles-ci nous permettent de tracer le module de la viscosité complexe à faible cisaillement. A fort cisaillement, nous appliquons une contrainte non sinusoïdale et nous mesurons la vitesse angulaire en utilisant l'équation (III.7) d'une géométrie cône/plan pour tracer le module de la viscosité de la solution. Le module de la viscosité d'une solution de polyacrylamide est donc déterminé par les deux stratégies de mesures (à faible cisaillement et à fort cisaillement).

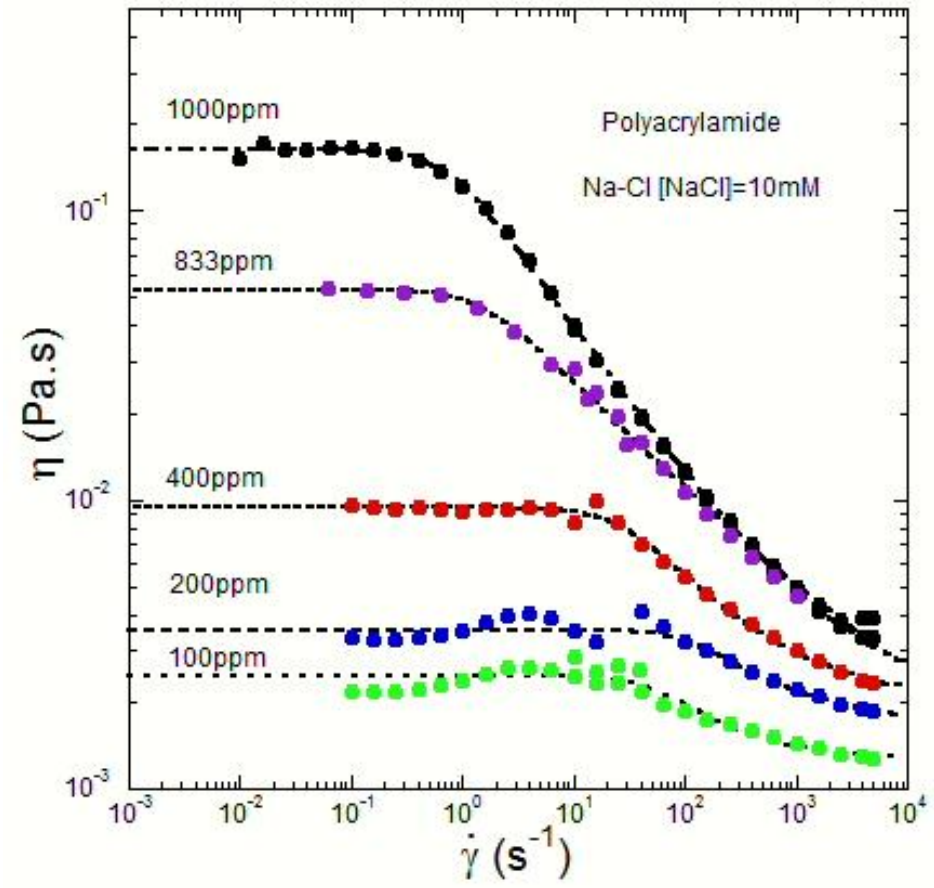


Figure III.4 : *Module de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations (100ppm-200ppm-400ppm-833ppm-1000ppm) et eau-NaCl ([NaCl]=10mM) en fonction du cisaillement.*

Sur la Figure III.4, nous présentons le module de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations en fonction du cisaillement. Nous observons que la viscosité d'une solution de polyacrylamide se comporte de façon analogue pour les

différentes concentrations : des plateaux à faibles et à forts cisaillements et, entre les deux plateaux, la viscosité décroit lorsque le cisaillement augmente. Les cercles représentent les valeurs mesurées et les lignes en pointillés représentent les fits avec le modèle de Carreau (équation III.9). Pour certains fluides, comme ceux-ci, pour lesquels la viscosité n'est pas indépendante du taux de cisaillement, il est nécessaire d'utiliser plusieurs paramètres pour décrire leurs comportements. Pour cela il y a un certain nombre de modèles qui permettent la description des comportements de tels fluides. Parmi ces modèles, nous avons choisi le modèle de puissance d'Ostwald décrit ci-dessous :

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \tag{III.8}$$

Dans certaines gammes de taux de cisaillement, on peut modéliser la viscosité comme une loi de puissance de $\dot{\gamma}$. Pour n = 1 le fluide est newtonien. Pour n plus petit que 1, le fluide est un fluide rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente (le fluide devient moins visqueux). Ce modèle est plutôt utilisé pour décrire les écoulements des fluides non-newtoniens. Par contre, à faible cisaillement m et n n'ont pas d'interprétation claire. Alors le modèle de Carreau intervient : il s'agit d'une extension du modèle en loi de puissance d'Ostwald [8] et il est décrit par l'équation ci-dessous :

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda\dot{\gamma})^\alpha)^{\frac{n-1}{\alpha}} \tag{III.9}$$

Où η_0 est la viscosité de la solution à cisaillement nul, η_∞ est la viscosité à cisaillement fort (cisaillement infini), λ est la constante de temps, n est un paramètre qui décrit la transition entre le comportement à faible taux de cisaillement et la région en loi de puissance.

La solution de polyacrylamide (Figure III-4) à différentes concentrations se comporte comme un fluide rhéofluidifiant : on distingue le plateau de chaque courbe à faible cisaillement (η_0), à partir d'un cisaillement critique le polymère commence à changer de structure interne, et à grandes vitesses de cisaillement la viscosité est constante (η_∞). La solution de polyacrylamide est caractérisée par la constante de temps (λ) obtenue par l'utilisation d'un fit avec le modèle de Carreau. Les constantes de temps obtenues pour les différentes concentrations sont listées dans le tableau III.1.

Concentration de polyacrylamide (ppm)	100	200	400	830	1000
Constante de temps λ (s)	0.005	0.0085	0.027	0.75	1.4

Tableau III.1 : Constante de temps du modèle de Carreau à différentes concentrations d'une solution de Polyacrylamide et eau-NaCl.

La constante de temps est la même que celle de relaxation obtenue par le croisement de G' et G''. Sur la Figure III.5 nous observons la constante de temps avec les deux modèles (fit avec le modèle de Carreau et le croisement de G' et G''). Le temps de relaxation est constant à faible concentration (solution diluée), mais il augmente pour des concentrations plus fortes.

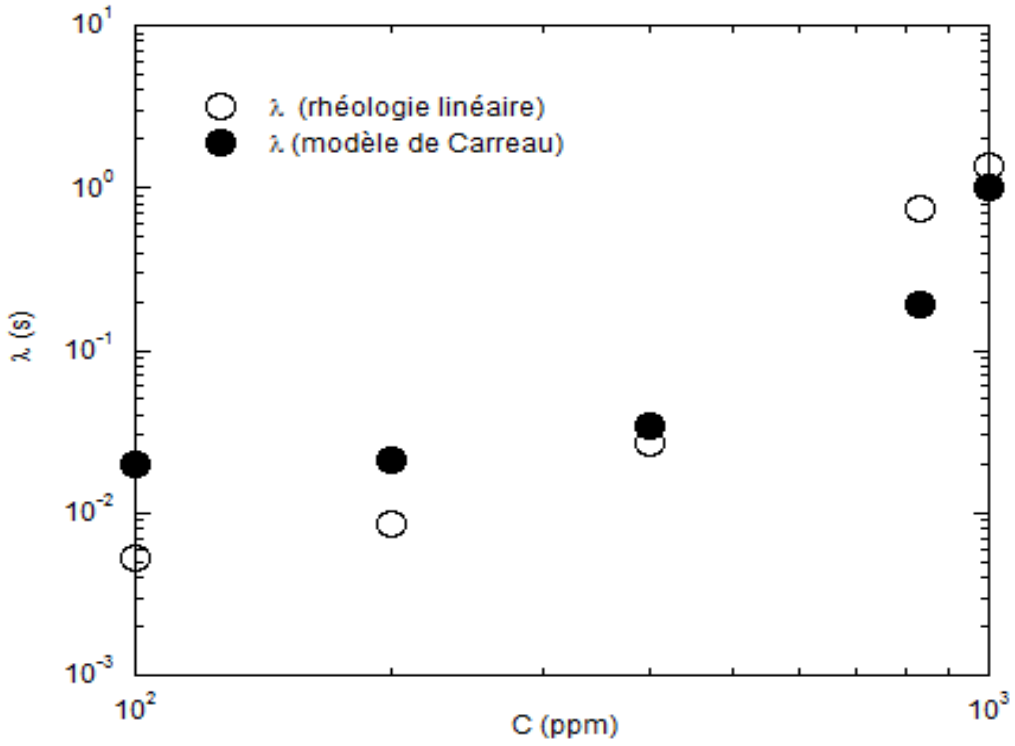


Figure III.5 : *Évolution de la constante de temps en fonction de la concentration avec le modèle de Carreau et avec la rhéologie linéaire.*

III.4 Rhéologie d'une solution de PAM déterminée à l'aide d'un AFM

III.4.1 Analyse rhéologique en mesurant la déflexion d'un levier d'AFM

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'un rhéomètre classique (cône/plan) permet d'accéder aux propriétés rhéologiques d'un fluide viscoélastique tel qu'une solution de polyacrylamide (fluide non-newtonien). Dans ce paragraphe nous allons présenter une autre méthode de caractérisation des propriétés rhéologiques d'un fluide viscoélastique : il s'agit de mesurer la déflexion du levier d'un AFM sur lequel est collée une sphère. C'est la même méthode que celle utilisée dans le chapitre II pour étudier la rhéologie d'un fluide newtonien comme le polyéthylène glycol.

Dans le principe, l'expérience est similaire à celle du chapitre II, elle consiste à déposer le liquide à étudier sur une surface de mica (surface mouillante). Ensuite, à l'aide d'un élément piézoélectrique, on déplace la surface avec le liquide vers le levier (Figure III.6). Plusieurs conditions doivent être respectées dans le cas de la manipulation d'un fluide concentré et très visqueux :

- Le levier doit être ni trop rigide, car la rigidité diminue la sensibilité dans le cas d'un fluide concentré et très visqueux, ni trop souple, car dans ce cas il peut être cassé par le mouvement de la surface plane.
- Il faut, comme pour le fluide newtonien, toujours effectuer la mesure avec un mélange d'eau-NaCl pour vérifier l'état de surface de la sphère utilisée (voir chapitre II pour plus des détails).
- La mesure avec un fluide newtonien de viscosité connue comme le mélange d'eau-NaCl permet d'obtenir une valeur approchée de la raideur *k* du système levier/sphère.

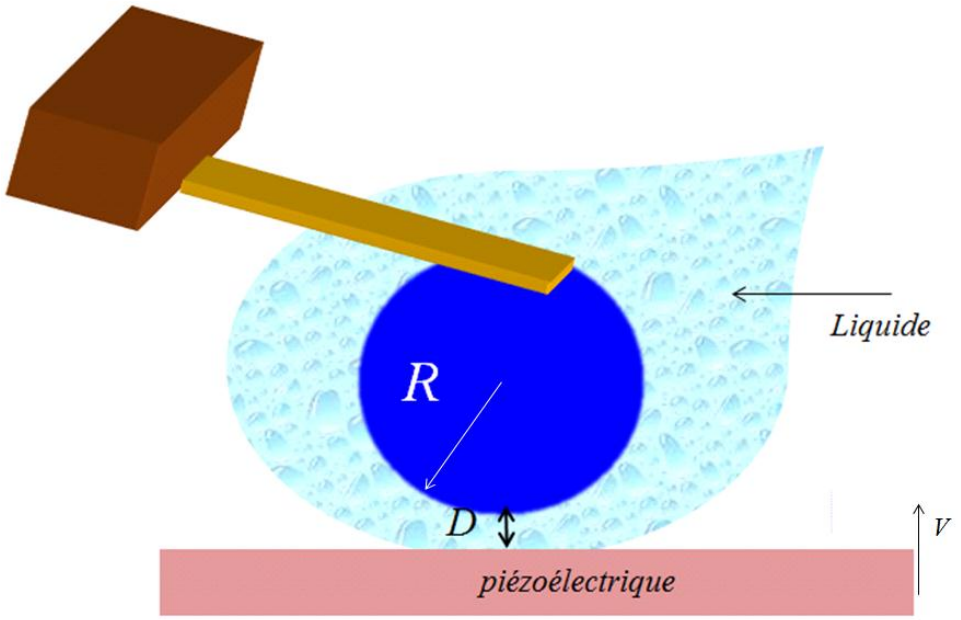


Figure III.6 : *Principe de mesure : le fluide étudié est déposé sur une surface de mica, le déplacement de la surface plane suivant z (aller et retour) se fait par un élément piézoélectrique, le système optique détecte la déflexion du levier sur lequel est collée la sphère.*

Le fait de déplacer la surface plane vers la sphère produit un pincement du fluide qui a donc tendance à s'échapper. Ce pincement provoque la déflexion du levier à cause de la force exercée par le fluide sur la sphère. Dans le cas d'un fluide newtonien l'effet visqueux est le seul qui contribue à la déflexion, par contre dans le cas d'un fluide viscoélastique il y a à la fois la contribution visqueuse et la contribution due à l'élasticité du fluide.

La force utilisée pour caractériser le fluide viscoélastique est basée sur le calcul fait dans le chapitre II. Nous rappelons que l'expression de la force de Stokes est multipliée par une fonction de correction qui remplace la fonction de Brenner. L'expression de la force est donc :

$$F = 6\pi R\eta V\lambda^* \tag{III.10}$$

Avec λ^* calculée en fonction de D/R (voir chapitre II : paragraphe (II.2.3.2)) :

$$\lambda^* = \frac{1}{a\frac{D}{R} + b\left(\frac{D}{R}\right)^2 + c\left(\frac{D}{R}\right)^3} \tag{III.11}$$

Où *a*, *b*, *c* sont des paramètres issus des fits (tableau II.2)

Dans ce qui suit, nous allons présenter les mesures de la déflexion du levier dans une solution de polyacrylamide à plusieurs concentrations et à différentes vitesses de déplacement de la surface de mica vers la sphère. Le levier et la sphère sont de mêmes types que ceux utilisés dans le chapitre II.

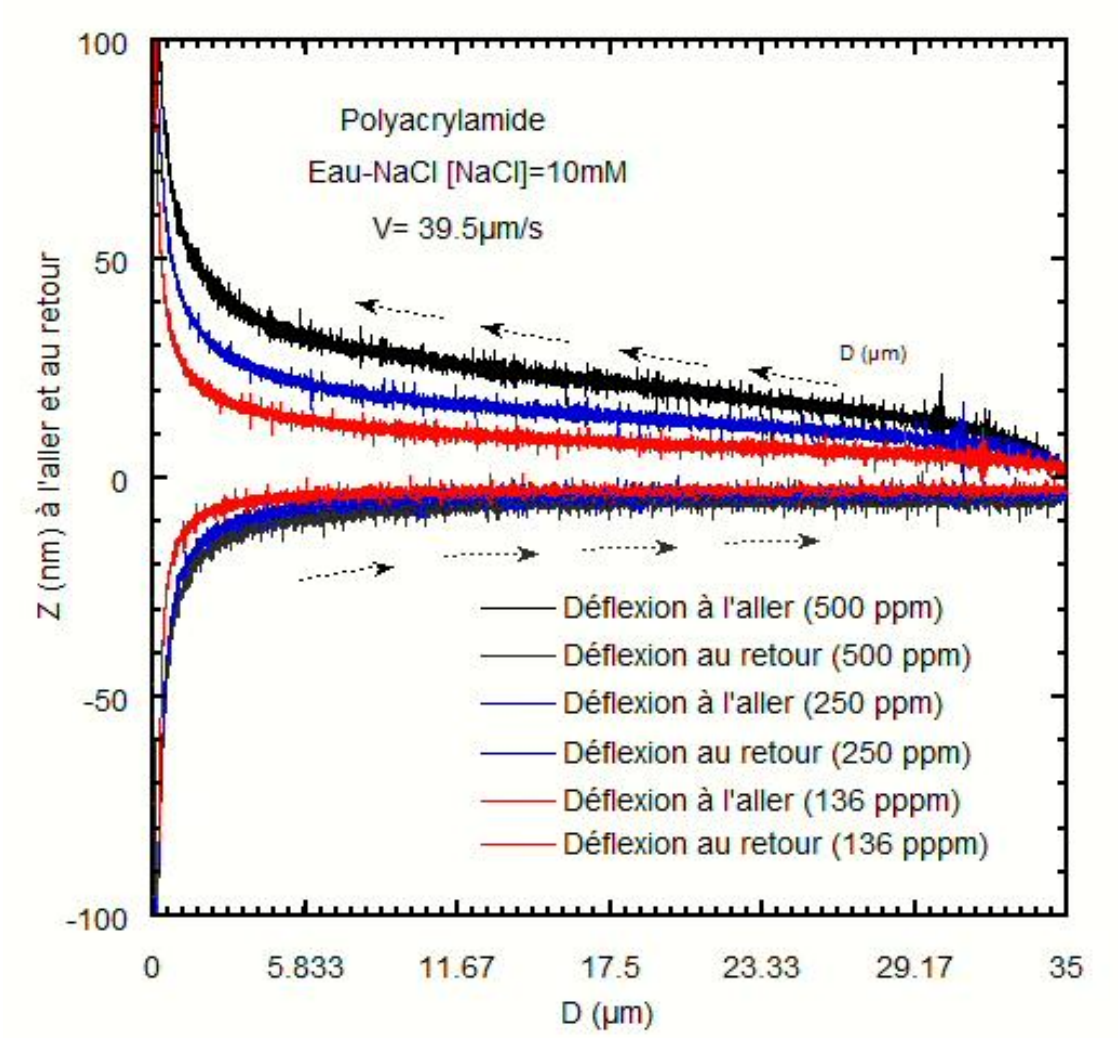


Figure III.7 : *Déflexion du levier dans un liquide confiné de solution de polyacrylamide et eau NaCl ([Nacl]=10mM). Les concentrations de polyacrylamide sont 136ppm, 250ppm et 500ppm. La vitesse de déplacement de la surface de mica est 39.5µm/s.*

La Figure III.7 illustre la déflexion du levier en fonction de la distance *D* entre la sphère et la surface de mica. On constate que la déflexion du levier dépend de la concentration de la solution de polyacrylamide : la déflexion devient plus grande lorsque la concentration augmente. Cependant, nous observons une différence entre la déflexion à l'aller et la

déflexion au retour. Nous avons vu dans le chapitre II que la déflexion du levier dans un fluide newtonien est symétrique entre l'aller et le retour, l'asymétrie observée dans le cas de la solution de polyacrylamide vient du fait que cette solution est non-newtonienne, précisément que la solution polyacrylamide est une solution viscoélastique.

III.4.2 Analyse rhéologique en séparant l'élasticité et l'inélasticité d'une solution de PAM

Dans ce paragraphe, nous pouvons également vérifier à partir des mesures de la déflexion du levier si le fluide confiné possède un comportement viscoélastique ou non. Cette analyse s'appuie sur les calculs faits dans le chapitre II (paragraphe II.2.4). Les expressions des forces élastiques et hydrodynamiques s'expriment en fonction des déflexions mesurées à l'aller et au retour :

$$2F_e = k(Z_a + Z_r) \tag{III.12}$$

$$2F_h = k(Z_a - Z_r) \tag{III.13}$$

Où F_e est la force d'élasticité, F_h est la force hydrodynamique, Z_a est la déflexion du levier mesurée à l'aller et Z_e est la déflexion au retour.

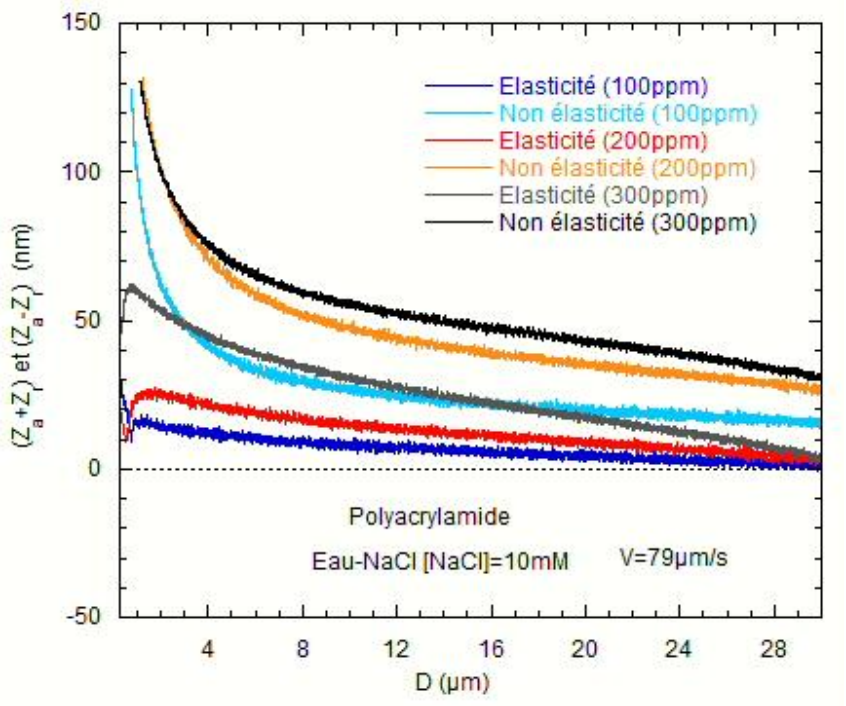


Figure III.8 : *Somme et soustraction des déflexions d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations en fonction de la distance D. La vitesse du déplacement de la surface de mica est 79µm/s.*

Sur la Figure III.8 nous traçons la somme et la soustraction des déflexions mesurées dans une solution de polyacrylamide. Nous trouvons que la soustraction des déflexions n'est pas nulle : ceci confirme le fait que la solution de polyacrylamide est un fluide viscoélastique.

En utilisant l'équation de Brenner expliquée dans le chapitre II (paragraphe II.2.2, Equation II.21) nous pouvons retrouver la partite réelle et la partie imaginaire de la viscosité. Nous rappelons ici les expressions :

$$\eta^* = \eta' - j\eta'' \begin{cases} \eta' = \dfrac{k(Z_a - Z_r)}{12\pi RV\lambda} \\ \eta'' = \dfrac{k(Z_a + Z_r)}{12\pi RV\lambda} \end{cases} \qquad \text{(III.14)}$$

Avec λ la fonction de Brenner, cette fonction dépend de D/R.

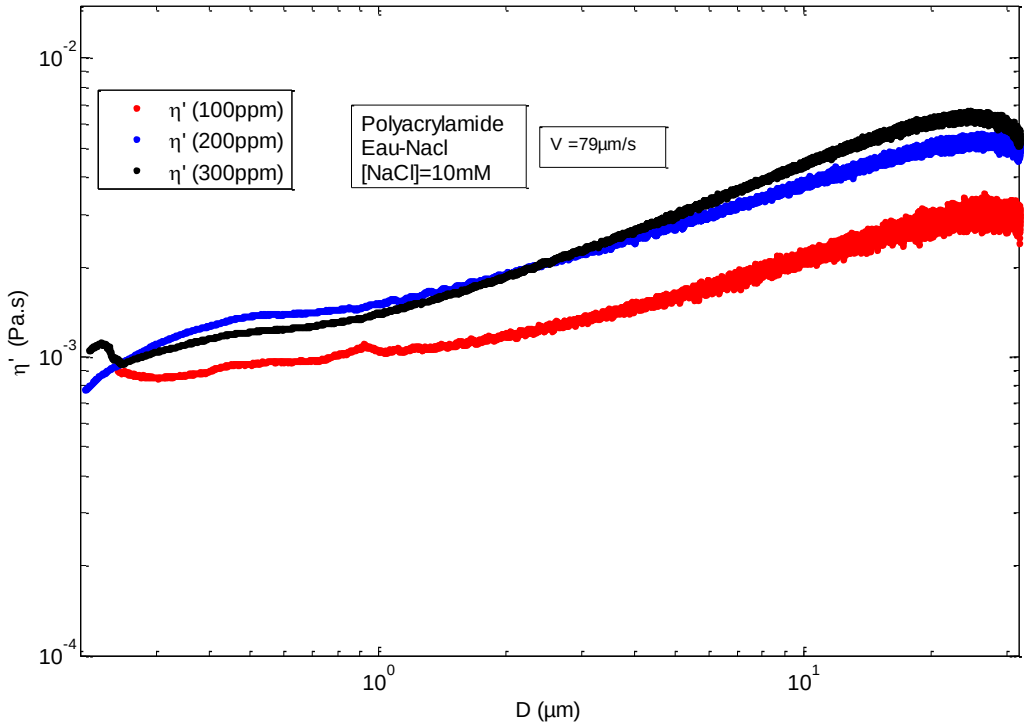


Figure III.9 : *Evolution de la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations (100ppm), (200ppm) et (300ppm) en fonction de la distance D. La vitesse de déplacement est 79µm/s.*

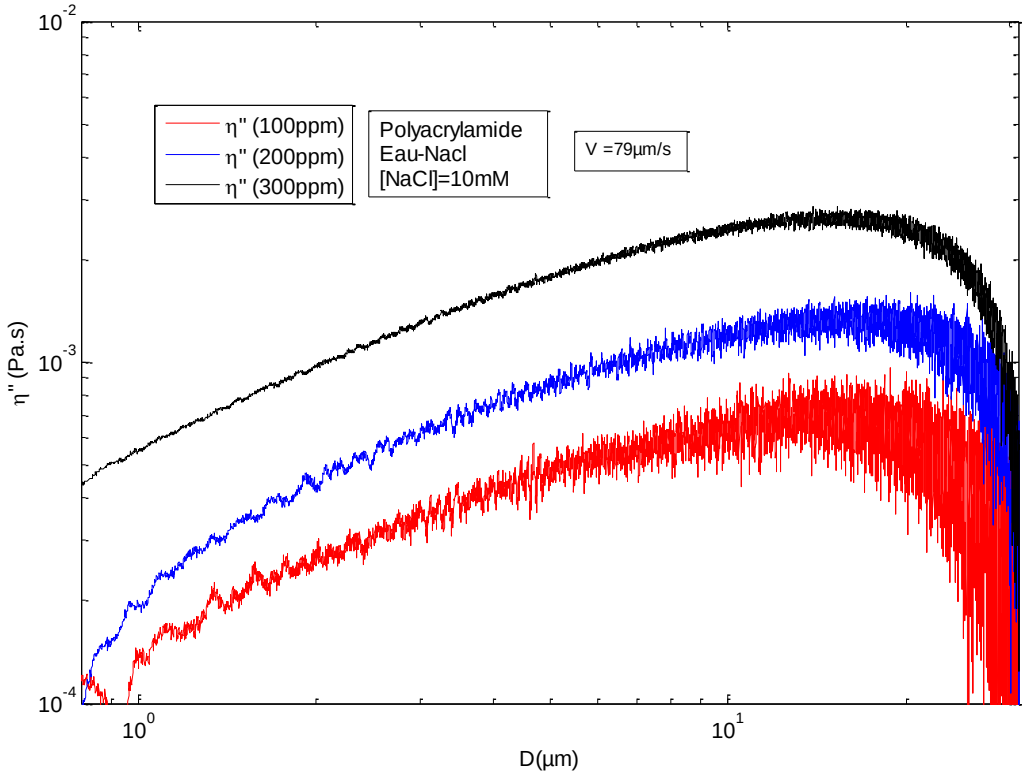


Figure III.10 : *Evolution de la partie imaginaire de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations (100ppm), (200ppm) et (300ppm) en fonction de la distance D. la vitesse de déplacement est 79µm/s.*

La solution de polyacrylamide est un fluide viscoélastique, il est donc évident que son comportement se traduit à la fois par un comportement visqueux et par un comportement élastique. C'est ce qui apparait sur les Figures III.9 et III.10 qui illustrent l'évolution de la partie réelle (comportement visqueux) et de la partie imaginaire (comportement élastique) de la viscosité. Nous observons que la partie réelle de la viscosité à grandes distances, pour lesquelles le taux de cisaillement est nul, est égale à la viscosité obtenue à gros volume (bulk) avec le rhéomètre cône/plan, et que la viscosité diminue avec la décroissance de la distance jusqu'à la viscosité du solvant. Ces résultats ont été également obtenus par Gregory K. James et John Y. Walz [9]. Notons que l'allure de la viscosité diminue avec la décroissance de la distance, l'explication de cette diminution est abordée dans le paragraphe suivant.

III.4.3 Analyse rhéologique en mesurant la viscosité d'une solution de PAM pour différentes vitesses de déplacement

Dans ce paragraphe, nous allons chercher d'abord la viscosité de la solution de polyacrylamide à partir de la mesure de déflexion du levier. Comme mentionné précédemment, la solution de polyacrylamide possède des comportements élastiques et visqueux, nous pouvons donc trouver la viscosité de cette solution. Toutefois, dans le paragraphe précédent, nous avons vu l'équation III.14 qui permet de calculer la partie réelle (comportement visqueux) et la partie imaginaire (partie élastique). Comme on peut le voir sur la Figure III.8, la soustraction des déflexions à l'aller et au retour, qui représente le comportement visqueux, est plus importante que la somme des déflexions (comportement élastique) dans le cas d'une solution de polyacrylamide. Ceci nous permet de négliger la partie imaginaire de la viscosité (comportement élastique trouvé à partir l'équation III.14) et de considérer que la partie réelle de la viscosité est dominante. Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur la partie réelle de la viscosité en utilisant l'équation ci-dessous (il s'agit de l'équation III.14 dans laquelle la fonction λ de Brenner est remplacée par son fit λ^* pour simplifier le calcul) :

$$\eta' = \frac{k(Z_a - Z_r)}{12\pi RV\lambda^*} \tag{III.15}$$

Comme montré dans les deux Figures III.9 et III.10, la viscosité augmente avec l'augmentation de la distance *D*. Afin de déterminer l'effet du cisaillement sur cette variation, nous avons tracé l'évolution de la viscosité en fonction du cisaillement décrit par l'équation (III.16) :

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{D} \tag{III.16}$$

Où *V* est la vitesse de déplacement de la surface de mica vers la surface de la sphère, *D* est la distance entre les deux surfaces et $\dot{\gamma}(s^{-1})$ est la vitesse de cisaillement.

Pour évaluer la variation de la partie visqueuse de la viscosité en fonction du cisaillement, il faut étudier cette variation à différentes vitesses de déplacement, puisque la vitesse de déplacement permet de changer le cisaillement (équation III.16)

Il est possible d'extraire la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide en utilisant la raideur du levier obtenue par la méthode du fit de la force hydrodynamique avec un liquide newtonien connu (par exemple eau-NaCl comme dans le chapitre II), et en utilisant

les valeurs des coefficients *a*, *b* et *c* calculées dans le chapitre II dans le cas où la distance *D* est plus petite que le rayon de la sphère ($\frac{D}{R} < 0.5$).

Sur la Figure III.11, nous traçons la partie réelle de la viscosité de la solution de polyacrylamide à 200ppm en fonction de la vitesse de cisaillement. Nous voyons que la viscosité diminue avec la croissance du cisaillement.

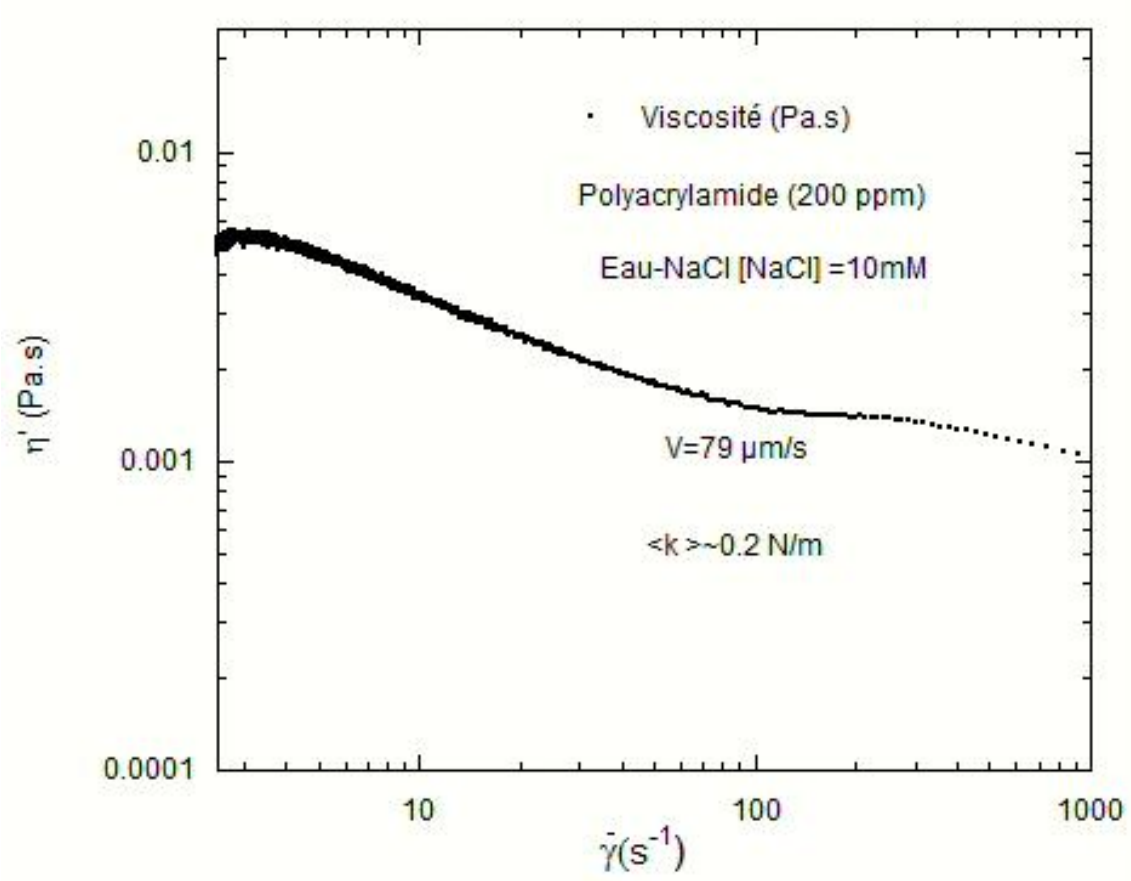


Figure III.11 : *Evolution de la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 200ppm en fonction du cisaillement.*

Afin de vérifier les résultats obtenus sur la Figure III.11, nous avons refait le même type d'expérience avec une méthode de rhéologie classique (rhéomètre cône/plan). Les résultats tracés sur la Figure III.12 nous montrent que la viscosité varie dans le même sens.

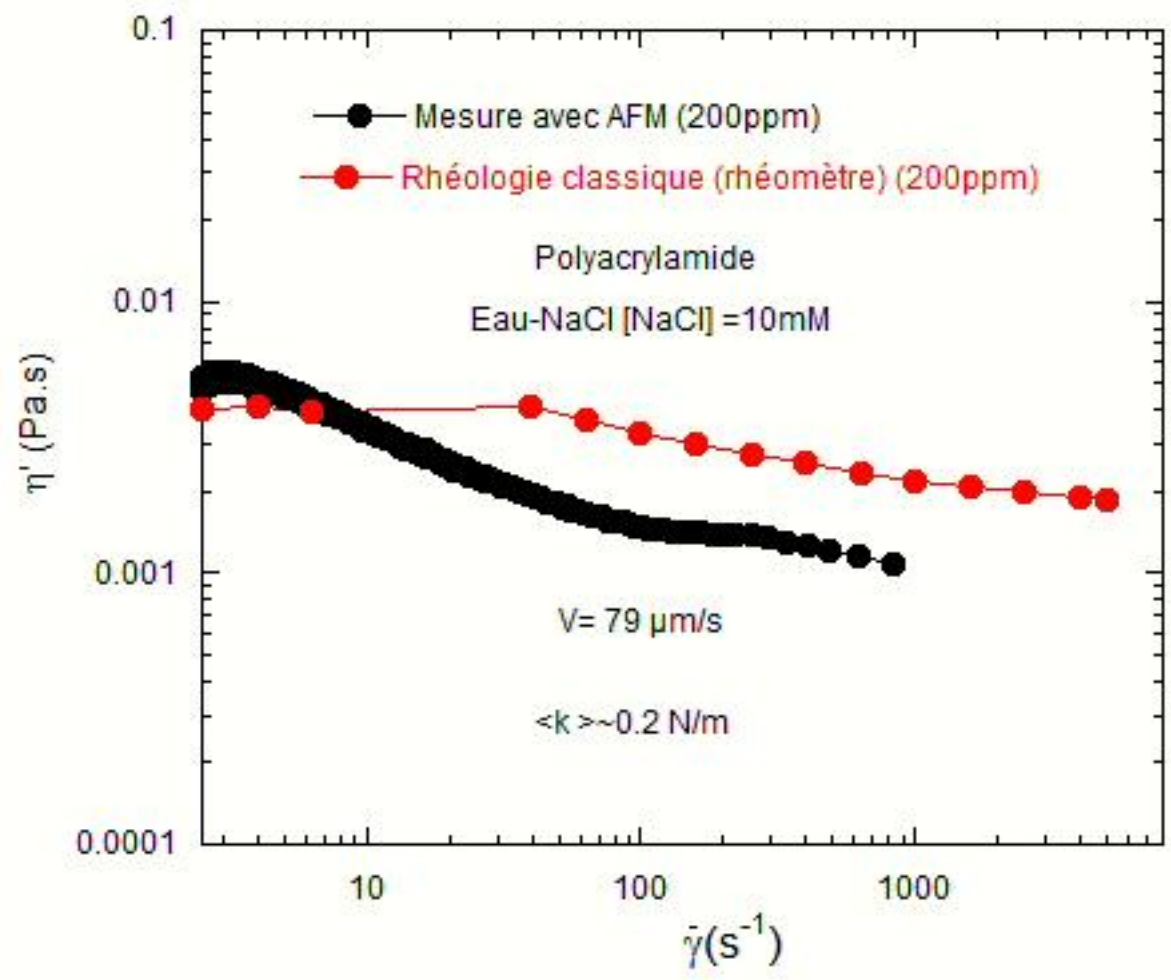


Figure III.12 : *Module de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 200ppm mesuré avec un rhéomètre cône/plan en fonction du cisaillement, et partie réelle de la viscosité mesurée avec un AFM.*

Ainsi, la mesure faite avec l'AFM permet de retrouver le phénomène de rhéofluidification observé avec le rhéomètre. Dans le cas des mesures faites avec un rhéomètre, la viscosité suit la loi de Carreau (Equation III.9) : à partir d'un cisaillement critique la viscosité diminue. Cependant la viscosité mesurée avec l'AFM ne suit pas cette loi, ce qui est prouvé par l'absence d'un cisaillement critique (pas de plateau). Du point de vue rhéologique, les deux courbes de la viscosité devraient être superposées mais la courbe de rhéologie obtenue avec l'AFM est différente de celle obtenue avec un rhéomètre classique. En essayant d'expliquer ce décalage avec les mesures classiques, nous avons tracé la viscosité d'une solution de polyacrylamide en fonction du cisaillement pour différentes vitesses de déplacement (Figure III.13), les résultats obtenus montrent qu'il n'y a aucun effet de la vitesse de déplacement sur l'allure de la courbe de viscosité.

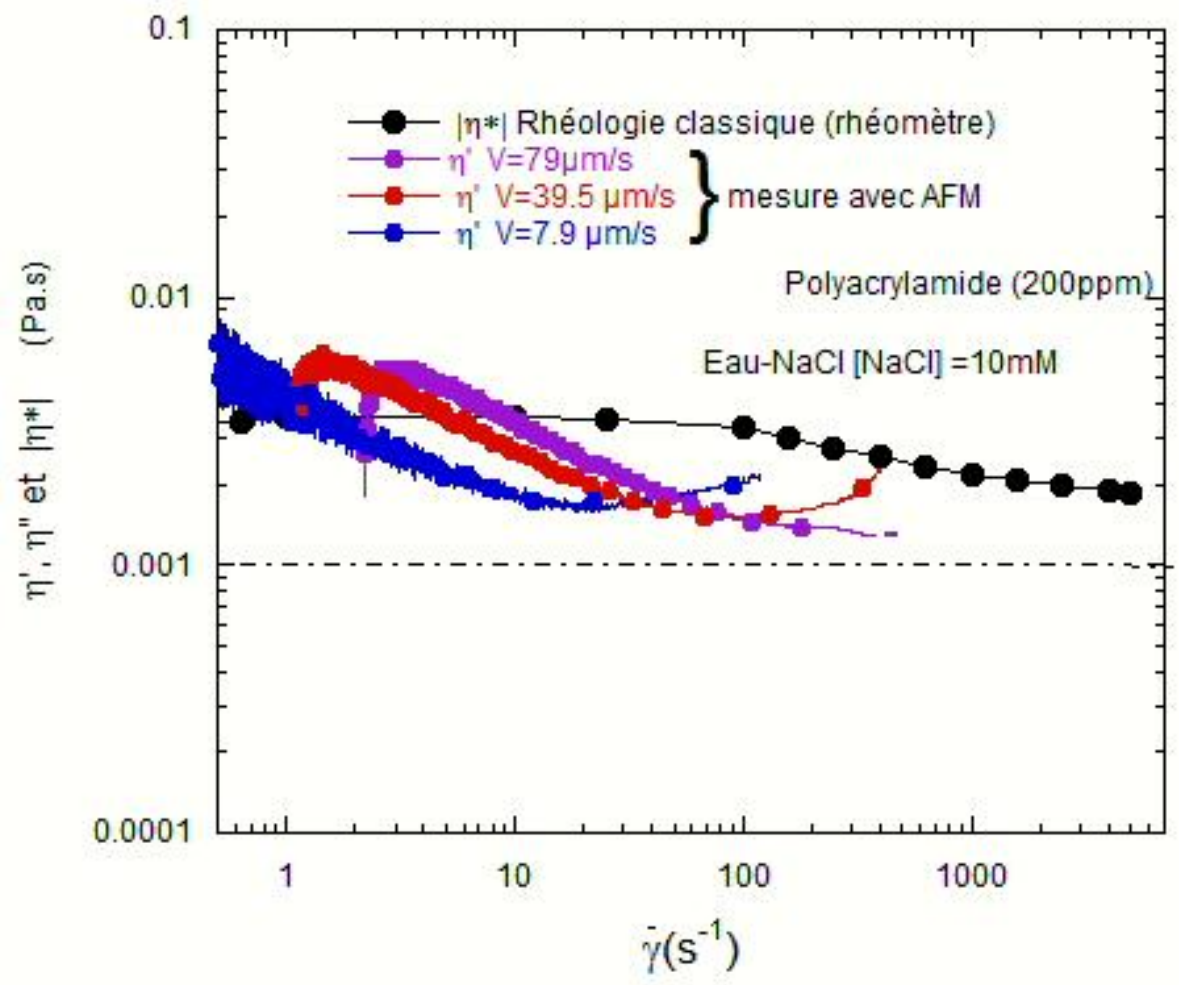


Figure III.13 : *Partie réelle de la viscosité de la solution de polyacrylamide (200ppm) en fonction du cisaillement à différentes vitesses de déplacement. La courbe bleue correspond à une vitesse de déplacement de 7.9µm/s. La courbe rouge correspond à une vitesse de 39.5µm/s. Pour la courbe noire, la vitesse est de 79µm/s.*

On voit bien que les trois courbes des viscosités déduites à partir de la mesure de la déflexion du levier sont décalées les unes par rapport aux autres. Cependant, la viscosité d'une solution de polyacrylamide commence à décroitre à faible cisaillement d'une valeur initiale (η_0), afin d'atteindre une valeur (η_∞) à forte vitesse de cisaillement. L'étude de la viscosité en fonction du cisaillement pour les mesures qui sont faites avec l'AFM ne permettent pas l'interprétation rhéologique du comportement d'une solution de polyacrylamide mis à part la variation de la viscosité à faible et à fort taux de cisaillement. Comme le cisaillement dépend de la vitesse de déplacement de surface de mica ainsi que de la distance *D*, nous allons examiner l'évolution

de la partie réelle de la viscosité en fonction de cette distance *D* pour différentes vitesses de déplacement.

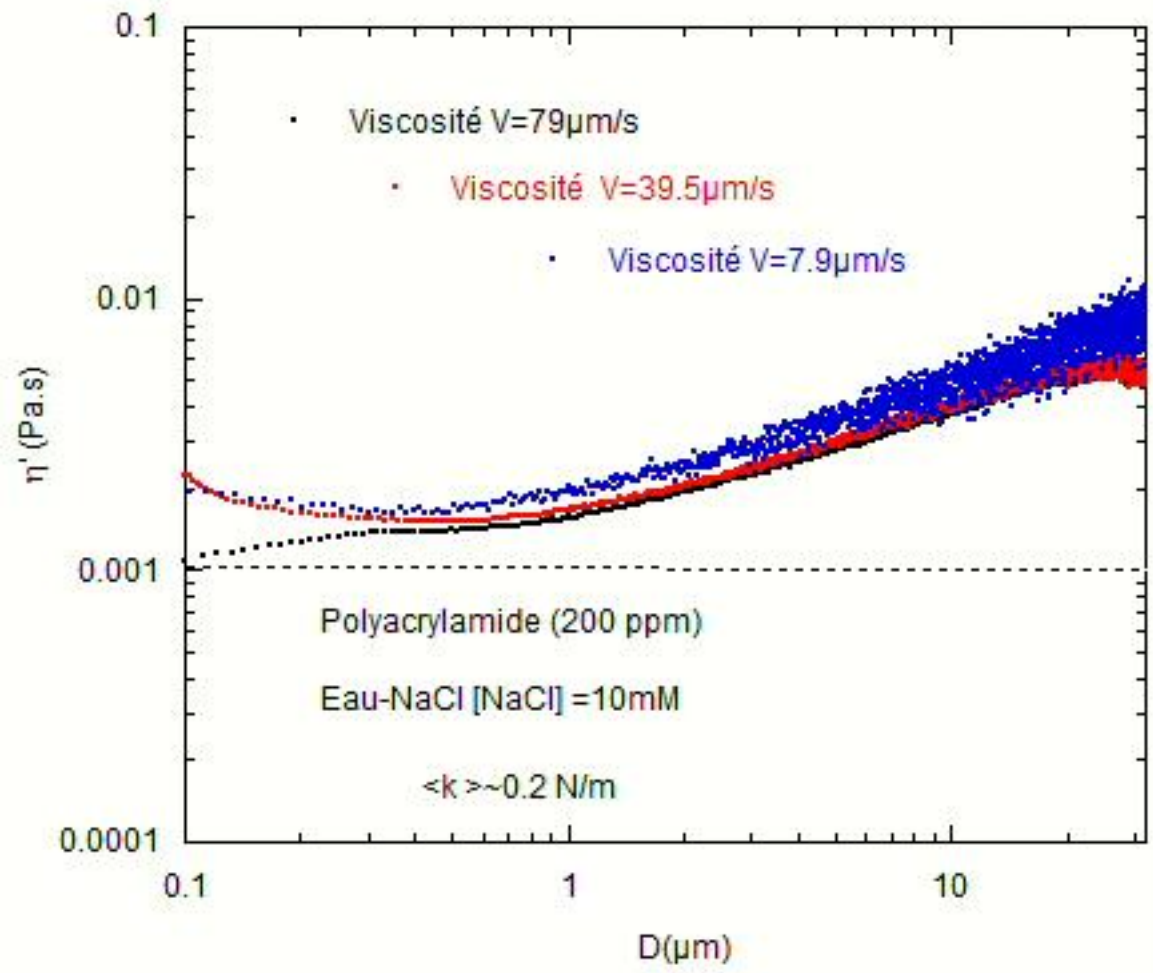


Figure III.14 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes vitesses (79µm/s, 39.5µm/s et 7.9µm/s) en fonction de la distance D (distance entre la surface de la sphère et la surface plane de mica).*

La Figure III.14 montre que les allures de la viscosité d'une concentration de 200ppm à différentes vitesses se superposent. On constate que la viscosité est indépendante de la vitesse de déplacement imposée, les molécules d'une solution de polyacrylamide se comportent donc d'une même façon avec différentes vitesses de déplacement. Précédemment, nous avons tracé la partie réelle de la viscosité en fonction du cisaillement et nous avons trouvé que la courbe de rhéologie obtenue avec l'AFM ne permet pas de retrouver les résultats des mesures faites avec le rhéomètre cône/plan. Pour mieux comprendre la décroissance de la viscosité lorsque la distance *D* entre les deux surfaces diminue, nous traçons la viscosité d'une solution de

polyacrylamide à une concentration différente (100ppm) en fonction de la distance *D* à différentes vitesses de déplacement.

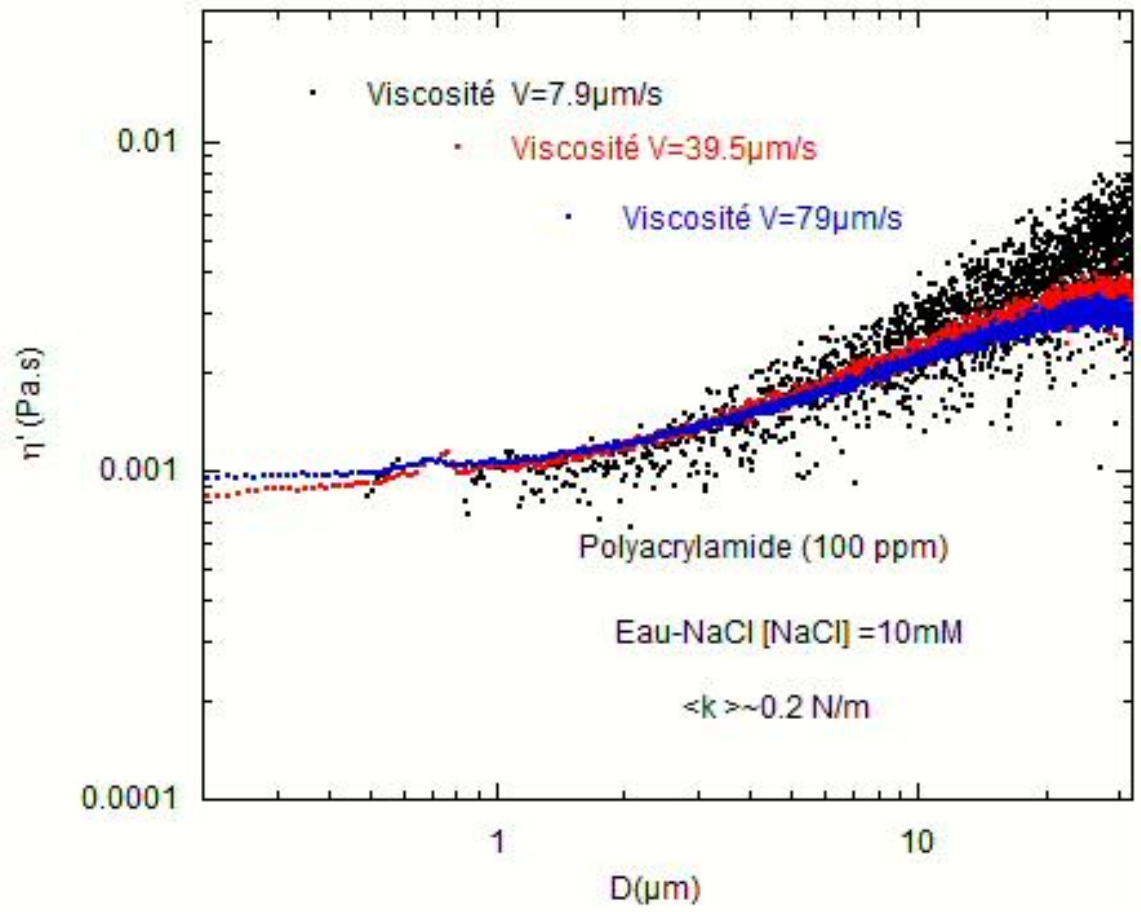


Figure III.15 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 100ppm de concentration en fonction de la distance D à différentes vitesses de déplacement. La courbe bleue correspond à une vitesse de déplacement de 79µm/s. La courbe rouge correspond à une vitesse de 39.5µm/s. La courbe noire correspond à une vitesse de 7.9µm/s.*

Afin de confirmer les résultats obtenus sur la Figure III.14 indiquant que le cisaillement et la vitesse de déplacement ne sont pas responsables de la diminution de la viscosité, et que seule la distance *D* provoque cette diminution, le même type de courbe pour une concentration différente est présenté sur la Figure III.15. Les résultats obtenus confirment que la partie réelle de la viscosité est indépendante de la vitesse de déplacement de la surface de mica vers la sphère, et la distance *D* devient le paramètre qui contrôle la variation de la viscosité. Par conséquent, le cisaillement n'est pas un paramètre pertinent pour interpréter la décroissance de la viscosité. Notre interprétation explique que cette variation vient du fait que les chaines de polymère présentes dans la solution de polyacrylamide sortent de la zone de confinement

lors du déplacement de la surface de mica vers la sphère : ceci expliquerait la diminution de la viscosité lorsque la distance diminue car le nombre des molécules qui contribuent à la viscosité diminue à cause de la déplétion qui se produit.

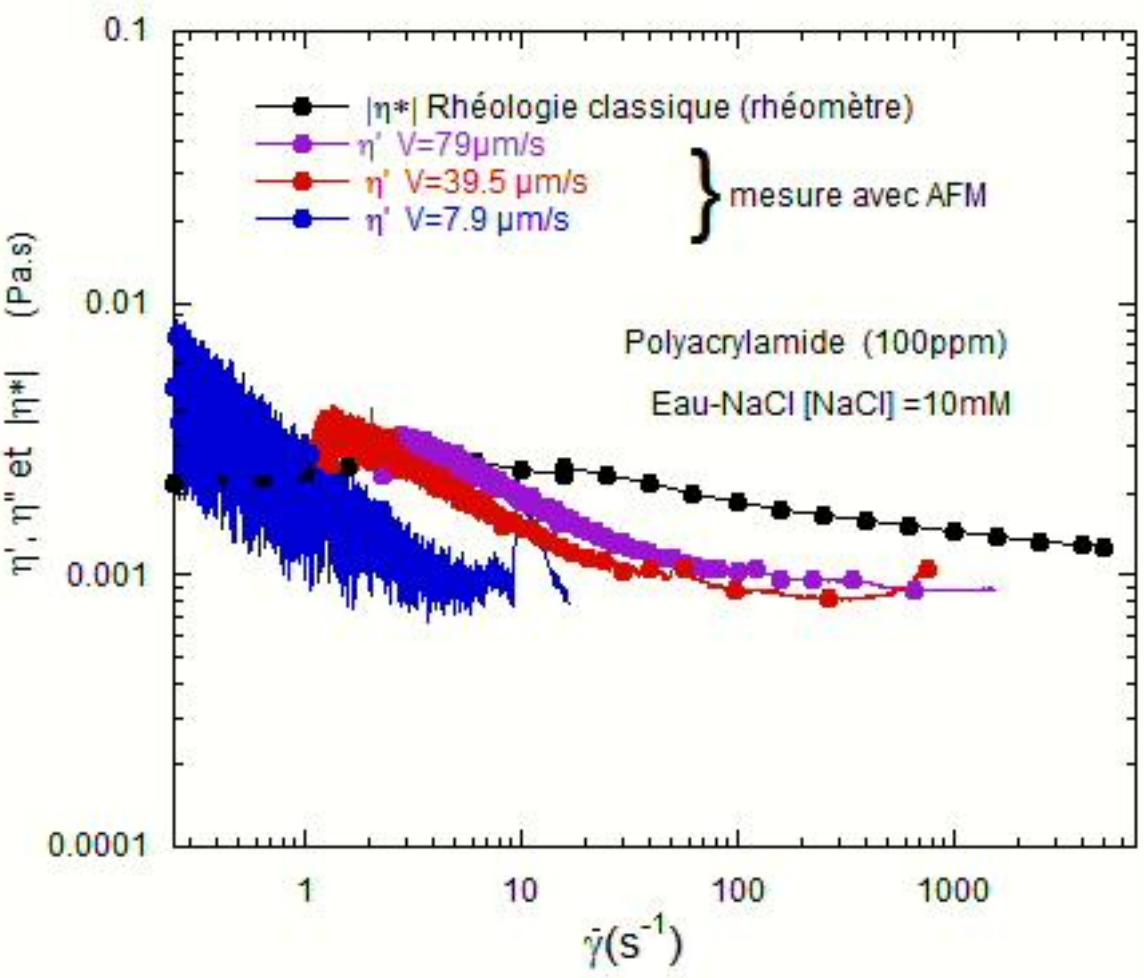


Figure III.16 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 100ppm de concentration en fonction de la distance D à différentes vitesses de déplacement de la surface de mica vers la sphère du levier. La courbe bleue correspond à une vitesse de déplacement de 7.9µm/s. La courbe rouge correspond à une vitesse de 39.5µm/s. La courbe violette correspond à une vitesse de 79µm/s.*

Comme on voit sur la Figure III.16, les courbes de la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à 100ppm ne sont pas confondues entre elles et ni avec la courbe de la rhéologie classique (courbe noire). Cela confirme que la décroissance de la viscosité ne

dépend pas du cisaillement et que c'est la distance qui est responsable de la décroissance de la viscosité.

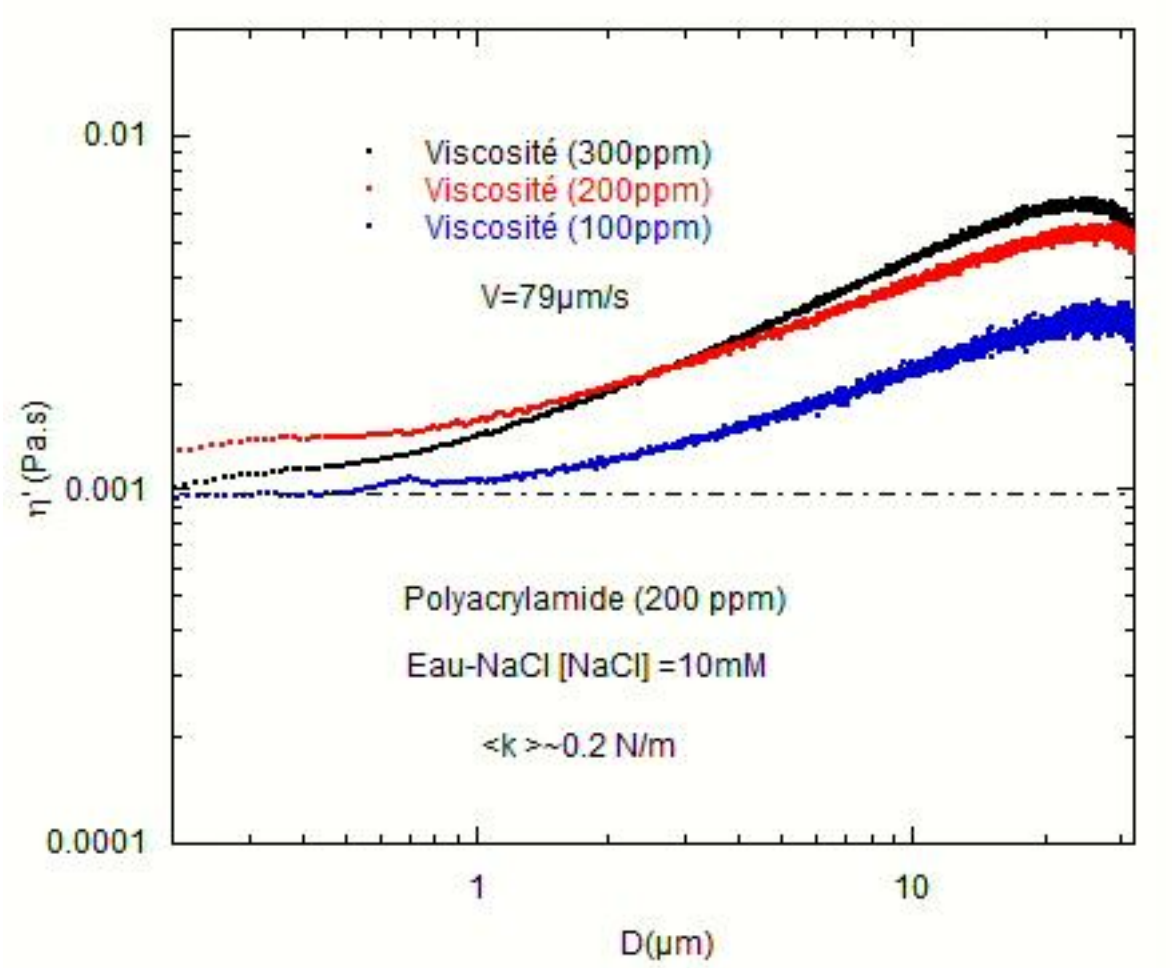


Figure III.17 : *Partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide de différentes concentrations (100ppm, 200ppm et 300ppm) en fonction de la distance D à la vitesse de déplacement de la surface de mica vers la sphère du levier de 79µm/s.*

La Figure III.17 représente l'évolution de la partie réelle de la viscosité d'une solution de polyacrylamide à différentes concentrations et à une même vitesse de déplacement de la surface de mica. Les courbes correspondantes à la viscosité de la solution de polyacrylamide possèdent la même allure pour les différentes concentrations. Nous observons que dans les trois cas, la viscosité à grande distance correspond à celle de cisaillement nul, c'est-à-dire lorsque la solution de polyacrylamide est au repos. Les valeurs obtenues ressemblent à celles obtenues avec un rhéomètre cône/plan. En effet, lorsqu'on commence à déplacer la surface de mica vers la surface de sphère, la distance entre ces deux surfaces diminue et la solution de

polymère va s'écouler. Alors la viscosité décroit jusqu'à la distance de 300nm. Au-dessous de cette distance, la viscosité change d'allure et a tendance à augmenter : on suppose que ceci correspond au contact de la surface de la sphère avec une 'couche' de chaines de molécules dont la taille est de 300nm.

III.5 Conclusion

Les besoins ont montré que l'utilisation des méthodes classiques de rhéologie n'est plus suffisante et l'introduction de nouvelles méthodes plus précises et qui consomment moins de réactifs est devenue indispensable. La méthode que nous avons utilisée dans ce chapitre constitue l'une de ces nouvelles méthodes. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un levier d'AFM sur lequel est collée une sphère micrométrique, immergée dans un fluide. Nous avons vu que le déplacement de la surface de mica sur laquelle est déposé le fluide permet d'extraire les propriétés rhéologiques de ce fluide. La méthode a été aussi appliquée sur un fluide viscoélastique comme la solution de polyacrylamide. Cette solution a été d'abord caractérisée avec un rhéomètre cône/plan à différentes concentrations. Nous avons trouvé que l'évolution de la viscosité de la solution de polyacrylamide est en accord avec le modèle de Carreau (à partir d'un cisaillement critique la solution de polyacrylamide change de comportement). La courbe de variation de la viscosité de polyacrylamide en fonction du cisaillement est constituée de deux plateaux pour lesquels la viscosité est égale à η_0 à cisaillement nul et à η_∞ à cisaillement fort. Entre les deux plateaux la viscosité diminue sous l'effet de la rhéofluidification. Nous avons montré que la viscosité mesurée avec l'AFM diminue avec la décroissance de la distance et que la vitesse de déplacement de la surface de mica n'a aucun effet sur cette diminution. En conclusion, la distance *D* est le seul paramètre responsable de la décroissance de la viscosité. Plusieurs analyses ont été faites pour décrire cette diminution qui, dans ce cas, ne fait pas apparaitre de cisaillement critique. De plus nous avons interprété que le fait de confiner la solution de polyacrylamide induit la déplétion des molécules de polyacrylamide qui se trouvent dans la zone de confinement avec la décroissance de la distance. Cependant, la rhéofluidification qu'on voit avec l'AFM est très différente de celle obtenue avec le rhéomètre classique pour une solution de polyacrylamide, cette différence revient au fait que le nombre des molécules diminue avec la distance entre la sphère et la surface plane à cause de la migration qui se produit dans la zone de confinement. Nos expériences ont montré que cette méthode de mesure est valide pour caractériser des solutions qui contiennent des particules ou molécules avec une taille qui diminue jusqu'à 300

nanomètres (au-dessous de 300 nanomètres il y a des interactions entre la surface de la sphère et la surface de mica que nous ne maitrisons pas). Nous avons conclu que la solution de polyacrylamide se comporte comme un fluide viscoélastique, et nous avons visualisé la séparation de la partie élastique et inélastique de la viscosité.

La rhéologie classique explique que la viscosité d'un fluide complexe dépend du cisaillement imposé. Nos expériences ont mis en évidence, lors du confinement du fluide, l'apparition d'un nouvel effet. Elles ont montré que la décroissance de la viscosité est liée à la décroissance de la distance entre la surface de la sphère collée sur le microlevier d'AFM et la surface plane et aussi à la migration des molécules de la solution confinée. Des nouvelles techniques comme la surveillance du mouvement des molécules de la solution étudiée par une caméra vidéo sera nécessaire pour valider notre méthode de mesure rhéologique.

III.6 Références du chapitre III

1. E.Guyon *et al.*, *Hydrodynamique physique.* Livre CNRS Editions 2001: p. 187-189.
2. D.Laureent et E.Serge, *Introduction à la physique des polymères - 2e et 3e cycles, écoles d'ingénieurs.* Livre, 2002.
3. M.Yiannourakou *et al*., *Rheological behavior of aqueous polyacrylamide solutions determined by dissipative particle dynamics and comparison to experiments.* EPL (Europhysics Letters), 2012. **97**(3): p. 34007.
4. Y.Mu-Hoe, *The rheological behavior of polyacrylamide solution II. Yield stress.* Polymer Testing, 2001. **20**(6): p. 635-642.
5. G.Jiang *et al.*, *Synthesis, characterization, rheological behavior, and shear response of hydrophobically modified polyacrylamide et network structure of its microhydrogel.* Journal of Applied Polymer Science, 2012. **123**(1): p. 66-76.
6. F.Pingjun *et al.*, *Preparation, stability and rheology of polyacrylamide/pristine layered double hydroxide nanocomposites.* Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(19).
7. G.Baojiao *et al.*, *Studies on rheological behaviour of hydrophobically associating polyacrylamide with strong positive salinity sensitivity.* Colloid & Polymer Science, 2007. **285**(8): p. 839-846.
8. O.Patrick, *Rhéophysique : Ou comment coule la matière.* Livre Belin, 2005: p. 22-23.
9. G.K.James et J.Y.Walz, *Hydrodynamic Force on a Microparticle Approaching a Wall in a Nanoparticle Dispersion: Observation of a Separation-Dependent Effective Viscosity.* Langmuir, 2011. **28**(1): p. 92-103.

IV Mesures rhéologiques par oscillations dans le plan d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM.

IV.1 Introduction

Il est connu que la fréquence de résonance et le facteur de qualité des leviers d'AFM ne sont pas les mêmes dans les liquides que dans l'air [1-3]. L'étude des paramètres des leviers d'AFM tels que la fréquence de résonance et le facteur de qualité dans les différents environnements (liquides ou gazeux) permet d'accéder aux propriétés rhéologiques de ces environnements (comme par exemple la viscosité) [4, 5]. L'oscillation du levier en milieu liquide induit une dissipation et une mise en vibration d'une masse plus importante qui dépendent des propriétés du liquide. Par conséquent, lors du passage de l'air à un milieu liquide il y a une diminution de la fréquence de résonance du levier et une chute du facteur de qualité.

Des travaux récents de l'équipe Matériaux Microassemblés pour Microsystème (MMM) du laboratoire IMS ont permis d'étudier la rhéologie d'un fluide dans lequel le levier est immergé et mis en vibration hors-plan [6] : ces travaux sont basés sur la caractérisation des oscillations transversales hors-plan du levier en fonction des propriétés rhéologiques du fluide et ainsi à partir de la mesure de l'amplitude et de la phase de la déflexion du levier il est possible de déterminer les propriétés viscoélastiques du liquide.

Nous allons présenter dans ce chapitre une autre méthode de mesure des propriétés rhéologiques des fluides qui s'appuie également sur la mesure de l'amplitude et de la phase de la déflexion du levier : cette méthode diffère de la précédente car l'oscillation est provoquée par l'oscillation dans le plan du liquide confiné entre une surface plane et une sphère collée sur le levier. Nous allons d'abord expliquer le principe de la méthode utilisée et les hypothèses concernant les mises en équation. Ensuite nous allons exposer les résultats des mesures rhéologiques dans le cas de fluides newtoniens et de fluides non-newtoniens. Cette méthode peut également constituer le principe d'un microrhéomètre permettant l'étude des comportements rhéologiques d'un fluide à l'échelle micrométrique.

IV.2 Principe de la mesure

Le principe de la mesure (Figure IV.1) ressemble aux principes décrits dans les chapitres II et III. Comme dans les chapitres précédents des gouttes de liquide sont déposées sur une surface plane de mica afin de former un film de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. La

plaque de mica avec le liquide dessus est fixée sur l'élément piézoélectrique sous le dispositif de microscopie à force atomique (comme dans les chapitres précédents une sphère aura été préalablement collée sur le levier de l'AFM). Ensuite la surface de mica est mise en oscillation horizontalement suivant *y*. Une détection synchrone (Lock-in Amplifier) est utilisée pour générer le signal d'excitation de l'élément piézoélectrique et pour extraire l'amplitude et le déphasage du signal de mesure de la déflexion du levier qui peut dans certains cas être 'noyé' dans du bruit.

Le fait de faire osciller horizontalement la surface plane de mica provoque le cisaillement du liquide dans la zone confinée entre la surface plane et la sphère. Le cisaillement est défini par :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_y}{D} \qquad \text{(IV.1)}$$

où V_y est la vitesse de déplacement horizontal suivant *y*, *D* est la distance entre la surface de la sphère et la surface de mica. $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) est le cisaillement imposé au liquide confiné.

Pour avoir un cisaillement variable, on fait varier la distance *D*, en déplaçant verticalement la surface de mica vers la sphère à faible vitesse (0.8µm/s) à l'aide de l'élément piézoélectrique (signal de commande 'triangulaire' à très basse fréquence, 0.01Hz). Une autre possibilité pour faire varier le cisaillement est de fixer la distance *D* et de faire varier la vitesse de l'oscillation horizontale en faisant varier la fréquence de l'oscillation. L'oscillation du liquide suivant *y* induit une force horizontale F_y sur la sphère qui provoque un moment en bout de levier et par conséquent la déflexion du levier. Comme dans les chapitres précédents la déflexion verticale du levier est détectée par un faisceau laser réfléchi par ce dernier vers une photodiode, et la mesure est ensuite faite à l'aide d'une détection synchrone qui permet de déterminer l'amplitude de la déflexion et son déphasage par rapport à l'actionnement horizontal de l'élément piézoélectrique.

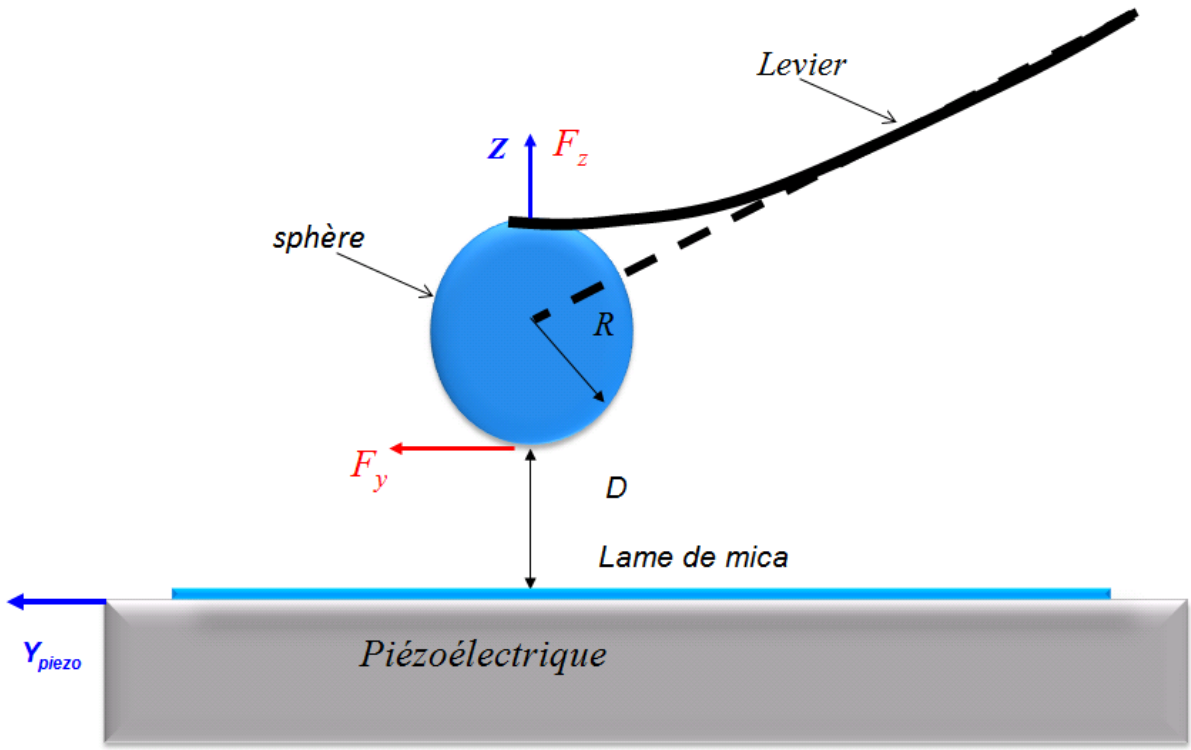


Figure IV.1 : *Schéma du montage expérimental. F_y est la force horizontale appliquée sur la surface inférieure de la sphère, F_z est la force verticale qui agit sur l'extrémité du levier, Z est la déflexion verticale du levier, D est la distance entre la sphère et la surface plane de mica et R est le rayon de la sphère.*

IV.3 Mise en équation

IV.3.1 Equations de base

Dans ce paragraphe, nous expliquons la mise en équation qui permet de calculer la viscosité du liquide confiné. Comme indiqué dans la description du principe, l'oscillation horizontale de la surface de mica crée une force horizontale F_y sur la surface inférieure de la sphère. Cette force crée un couple (moment) à l'extrémité du levier et provoque donc sa déflexion (Figure IV.1). La mise en équation consiste à exprimer la force F_y et la déflexion Z du levier.

La force hydrodynamique F_y est définie par :

$$F_y = 6\pi R\eta V_y G(D/R) \qquad \text{(IV.2)}$$

Où *R* est le rayon de la sphère, η est la viscosité de liquide, *D* la distance entre la surface plane et la surface de la sphère et V_y est la vitesse horizontale de la surface plane et $G(D/R)$ est la fonction de lubrification.

La fonction de lubrification dépend du rapport *D/R*, elle a été calculée et publiée par Goldman [7] :

$$G(D/R) = \frac{8}{15}\ln(D/R) - 0.9588 \tag{IV.3}$$

Rappelons que l'équation différentielle qui régit la déflexion verticale du levier en réponse à la force verticale F_z s'écrit :

$$m_{tot}\ddot{Z} + \zeta\dot{Z} + kZ = F_z \tag{IV.4}$$

et $m_{tot} = m_l + m_{Add}$ est la somme de la masse du levier (m_l) et de la masse additionnelle (m_{Add}) qui comprend la masse équivalente de liquide mis en mouvement et la masse de la sphère, ζ est la dissipation, et *k* est la raideur du système levier/sphère.

La déflexion *Z* du levier s'écrit :

$$Z = Ae^{j(\omega t+\varphi)} \tag{IV.5}$$

Où *A* et φ sont respectivement l'amplitude et la phase de la déflexion du levier. Ces deux paramètres sont mesurés à l'aide d'une détection synchrone. ω est la pulsation (rad/s).

Deux termes de l'équation (IV.4) sont négligeables si les conditions suivantes sont respectées :

$$\begin{cases} m_{tot}\omega^2 << k \\ \zeta\omega << k \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \omega^2 << {\omega_0}^2 \\ \dfrac{m_{tot}\omega_0}{Q}\omega << k \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \omega << \omega_0 \\ \omega << Q\omega_0 \end{cases} \tag{IV.6}$$

ω_0 est la pulsation de résonance du premier mode de résonance du système levier/sphère dans l'air et *Q* est le facteur de qualité de ce mode de résonance. Ces deux conditions sont équivalentes à ne considérer que des fréquences d'oscillation beaucoup plus faibles que la fréquence de résonance du premier mode.

Dans ces conditions, l'équation (IV.4) se simplifie et s'écrit :

$$F_z = kZ \tag{IV.7}$$

Si la fréquence des oscillations est beaucoup plus faible que la fréquence de résonance du système levier/sphère, il se comporte donc comme un capteur de la force verticale appliquée en bout de levier : la déflexion du levier est proportionnelle à la force verticale appliquée.

Pour déduire la relation entre la force verticale et la force horizontale, il faut d'abord calculer la déflexion verticale en fonction de la force horizontale. La déflexion du levier est déterminée par la déviation du faisceau laser, cette déviation est détectée par une méthode optique à l'aide d'une photodiode. Le comportement mécanique du levier sous une force appliquée dépend de la rigidité de matériau. Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la déflexion verticale en fonction de la force horizontale, en exprimant tout simplement l'équilibre statique des forces et des moments des forces.

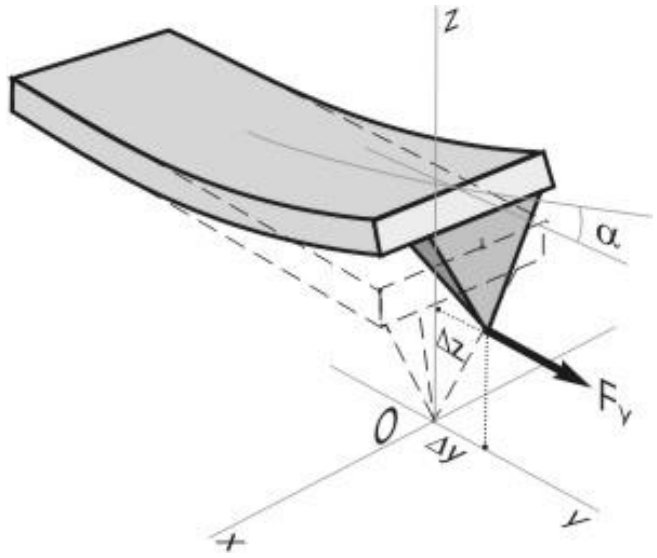


Figure IV.2 : *Déflexion verticale du levier induit par la force horizontale F_y.*

Le moment de la force horizontale qui agit sur la pointe du levier [8] (Figure IV.2) est :

$$M_{F_y} = F_y l_{tip} \tag{IV.8}$$

Avec l_{tip} la longueur de la pointe du levier, M_{F_y} est le moment de la force.

L'équation qui exprime la déflexion suivant z d'une section d'abscisse *y* soumise à un moment M_{F_y} est :

$$\frac{\partial^2 z}{\partial^2 y} = \frac{F_y l_{tip}}{EJ_z} \tag{IV.9}$$

Où *E* est le module d'Young et J_z est le moment d'inertie.

Si les déformations sont assez faibles ($\frac{\partial z}{\partial y} < 1$), on peut dire que $\tan\alpha \approx \alpha = \frac{dz}{dy}$ et $ds = dy$ (Figure IV.2).

En tenant en compte des conditions en *y=0* liées à l'encastrement :

$$z(y=0)=0 \quad et \quad \frac{\partial z}{\partial y}=0 \tag{IV.10}$$

Et en intégrant l'équation IV.9, on obtient :

$$z(y)=\frac{F_y l_{tip} y^2}{2EJ_z} \quad d'où \quad y=L \quad et \quad z(L)=\frac{F_y l_{tip} L^2}{2EJ_z} \tag{IV.11}$$

Où L est la longueur du levier.

On définit $z(L)=\Delta z=Z$ la déflexion verticale du levier.

La raideur du levier k est :

$$k=\frac{3EJ_z}{L^3} \tag{IV.12}$$

En remplaçant cette raideur dans l'équation IV.11, on trouve :

$$Z=\frac{3}{2}\frac{l_{tip}}{L}F_y\frac{1}{k} \tag{IV.13}$$

En remplaçant (dans l'équation IV.13) la longueur de la pointe l_{tip} par le diamètre de la sphère ($2R$) collée à l'extrémité du levier, et L par la longueur effective L_{eff} du levier qui est estimée à partir du rayon de la sphère et de la longueur initiale L du levier. Après le collage de sphère sur le levier, on obtient la longueur effective en soustrayant le rayon de la sphère R, à la longueur initiale, L : $L_{eff} = L\text{-}R$.

Alors l'équation IV.13 devient :

$$Z=\frac{3}{2}\frac{2R}{L_{eff}}F_y\frac{1}{k} \tag{IV.14}$$

La force verticale équivalente déduite de la déflexion verticale en fonction de la force horizontale a donc pour expression :

$$F_z=kZ=\frac{3}{2}\frac{2R}{L_{eff}}F_y \tag{IV.15}$$

Les équations (IV.3 et IV.15) permettent l'obtention de l'expression suivante :

$$F_z=\frac{3}{2}\frac{2R}{L_{eff}}6\pi R\eta V_y G(D/R) \tag{IV.16}$$

Le déplacement horizontal généré par l'élément piézoélectrique est noté :

$$Y=Y_0 e^{j\omega t} \tag{IV.17}$$

Avec Y_0 l'amplitude de l'oscillation et ω sa pulsation.

La vitesse horizontale des oscillations s'écrit donc :

$$V_y = \dot{Y} = j\omega Y_0 e^{j\omega t} = jV_0 e^{j\omega t} \tag{IV.18}$$

Où V_0 est l'amplitude de la vitesse horizontale. Pour un signal d'actionnement de l'élément piézoélectrique d'amplitude 1 Volt et de fréquence 1 Hz, l'amplitude de la vitesse V_0 est égale à 178.5µm/s.

En utilisant les équations (IV.5, IV.16, IV.17 et IV.18) on obtient :

$$kA_0 e^{j\omega t} e^{j\varphi} = \frac{18\pi\eta R^2 jV_0 e^{j\omega t}}{L_{eff}} G(D/R) \tag{IV.19}$$

Dans le cas de fluides viscoélastiques, comme dans les chapitres précédents, la viscosité complexe du fluide s'écrit :

$$\eta = \eta' - j\eta'' \tag{IV.20}$$

En remplaçant dans l'équation (IV.19) la viscosité par cette expression (IV.20) il est alors possible de séparer la partie élastique et la partie réelle de la viscosité :

- La partie réelle de la viscosité a pour expression :

$$\eta' = \frac{kA_0 \sin\varphi L_{eff}}{18\pi R^2 V_0 G(D/R)} \tag{IV.21}$$

- La partie imaginaire de la viscosité a pour expression:

$$\eta'' = \frac{kA_0 \cos\varphi L_{eff}}{18\pi R^2 V_0 G(D/R)} \tag{IV.22}$$

Tous les paramètres de ces deux équations sont connus : la longueur effective L_{eff}, le rayon de la sphère R, la vitesse de déplacement horizontale V_0, A_0 et φ sont mesurés par la détection synchrone.

Compte tenu du système complet de mesure, une correction doit être appliquée sur la vitesse de l'élément piézoélectrique et sur la phase de la déflexion du levier.

Cette correction consiste à multiplier la vitesse du piézoélectrique dans le sens horizontal par une constante telle que la vitesse à utiliser dans les équations IV.21 et IV.22 est :

$$V_0 = C_{corrigée} V_{mesurée} \tag{IV.23}$$

Où $C_{corrigée}$ est une constante et $V_{mesurée}$ est la vitesse mesurée.

De même, la phase φ à utiliser dans les équations IV.21 et IV.22 est :

$$\varphi = \varphi_{mesurée} - \varphi_{corrigée} \tag{IV. 24}$$

Où $\varphi_{corrigée}$ est la correction de la phase et $\varphi_{mesurée}$ est la phase mesurée.

Le calcul détaillé qui permet d'obtenir la constante $C_{corrigée}$ et la phase corrigée $\varphi_{corrigée}$ est présenté dans le paragraphe suivant.

IV.3.2 Ajustement de l'amplitude et de la phase mesurées

IV.3.2.1 Détection synchrone

La détection synchrone utilisée dans notre expérience est de modèle 72800 DSP Lock-in Amplifier (Signal Recovery). Les détections synchrones permettent de mesurer de façon précise la fonction de transfert (amplitude et phase) d'un système électronique même si le signal de sortie est noyé dans du bruit. Pour cela, la méthode de mesure consiste à soumettre le système sous étude à une excitation sinusoïdale de la forme $A\cos(\omega t)$ et à mesurer l'amplitude et la phase du signal de sortie comme le montre la Figure IV.3.

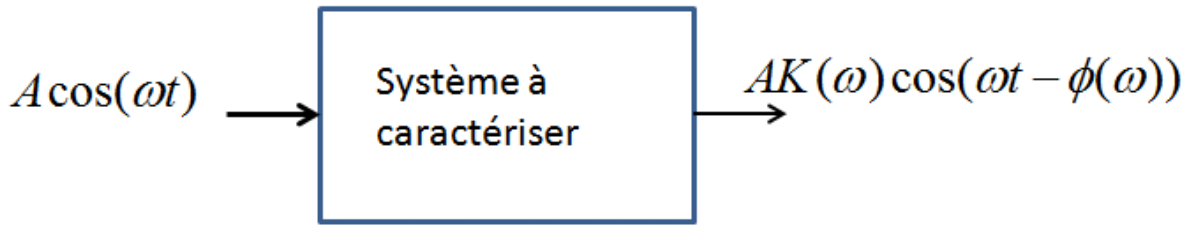


Figure IV.3 : *Relevé de la fonction de transfert d'un système linéaire.*

Le principe de mesure d'une détection synchrone consiste à multiplier le signal de sortie par le signal d'entrée puis à filtrer le signal obtenu pour supprimer le terme de fréquence double de celui du signal d'entrée et de ne garder que le signal 'continu' image de l'amplitude et de la phase de la fonction de transfert du système.

Lors de l'utilisation d'une détection synchrone, deux paramètres importants doivent être choisis en fonction de l'application : la sensibilité et la constante de temps :

- Sensibilité (*S* en volt) : Il ne s'agit pas en fait de la sensibilité telle que définie pour les capteurs mais de la pleine échelle de l'instrument (abus de langage). Sa valeur doit être choisie en fonction de l'amplitude maximale du signal à mesurer. Elle doit être la plus petite possible pour avoir une meilleure résolution mais suffisamment grande pour ne pas saturer l'entrée. Pour chaque combinaison de sensibilité et de gain il y a une limite différente pour l'amplitude du signal d'entrée.
- Constante de temps : il s'agit de la valeur de la constante de temps du filtre de sortie du système de mesure. Plus cette valeur est élevée, plus le signal sera moyenné avec le

risque de perdre une part de l'information du signal. Pour des applications en basse fréquence, cette valeur doit être grande car le filtre de sortie doit être plus étroit afin de récupérer la valeur continue tout en supprimant la composante à la fréquence double du signal d'excitation.

Pour notre application de mesure de déflexion à l'aide des photodiodes, il est important de connaitre le lien entre la tension mesurée et la déflexion du levier. Compte tenu des appareils utilisés, l'équation permettant de calculer l'amplitude de la déflexion en fonction de la tension mesurée est :

$$A = \frac{\sqrt{2}US}{2.5s} \tag{IV.25}$$

Avec A l'amplitude de la déflexion en nanomètre, U la valeur efficace de l'amplitude mesurée en Volt et S la sensibilité choisie pour la détection synchrone en Volt. Pendant le déplacement de la surface de mica vers la sphère collée à l'extrémité du levier, les deux surfaces (mica et sphère) se mettent en contact à un moment donné, la surface de mica commence ensuite à s'éloigner de la surface de la sphère. Au moment du contact, la courbe de la déflexion est une ligne droite par rapport à la distance D le paramètre s est alors la pente de cette ligne exprimée en V/nm. La valeur 2.5 est la tension de ce qu'on appelle « ANALOG OUTPUT CHANNEL, CH1/CH2 », cette valeur dépend du type de détection synchrone utilisée.

IV.3.3 Elément piézoélectrique de déplacement de la surface de mica

Le déplacement vertical et l'oscillation horizontale de la surface de mica sont obtenus à l'aide de deux instruments (Figure IV.4) :

- Boite de contrôle ou 'Nano-drive'. Il s'agit de l'électronique de commande et de contrôle du déplacement de l'élément piézoélectrique. Le déplacement suivant x ou suivant y ou suivant z est linéaire en fonction de la tension d'entrée. Les tensions d'entrée peuvent varier entre 0 et 10 Volts.
- Elément piézoélectrique ou 'Nanoposition'. Cette plaque sur laquelle est fixée la surface de mica pour les mesures rhéologiques peut se déplacer suivant les trois directions x, y et z. La gamme de déplacement est de 200µm suivant x et y, et de 50µm suivant z. Le temps de réponse de l'élément piézoélectrique suivant x est de 15ms et de 20ms suivant y et z.



Figure IV.4 : *Elément piézoélectrique composé de deux parties.*

IV.3.3.1 Correction des mesures brutes

Le but de ce paragraphe de montrer comment on ajuste l'amplitude et la phase avant d'utiliser les équations IV.21 et IV.22 pour déterminer la viscoélasticité des fluides testés.

Tout d'abord, on mesure l'amplitude A_{det} et la phase du signal $\varphi_{\det}$ lorsque le signal électrique délivré par la détection synchrone (sortie de la détection synchrone) est branché sur l'entrée de mesure de la détection synchrone (on parle de mesure en court-circuit car cela revient à remplacer le système à tester par un fil et donc un court-circuit). Cette première mesure permet de connaitre les modifications d'amplitude et de phase liées aux câbles et à la détection synchrone elle-même (d'où l'indice '*det*'). Ensuite, nous mesurons le gain A_{piezo} et le déphasage φ_{piezo} entre le signal d'excitation de l'élément piézoélectrique et celui généré par l'élément piézoélectrique (l'élément piézoélectrique génère un signal image de sa position).

La correction qu'il faudra apporter à la mesure de phase sera la différence entre φ_{piezo} et $\varphi_{\det}$:

$$\varphi_{corrigée} = \varphi_{piezo} - \varphi_{\det} \qquad \text{(IV.26)}$$

Concernant la correction sur la vitesse de déplacement de l'élément piézoélectrique, il s'agit du rapport entre A_{piezo} et $A_{\det}$:

$$C_{corrigée} = \frac{A_{piezo}}{A_{\det}} \qquad \text{(IV.27)}$$

Le tableau IV.1 présente les mesures faites permettant de corriger l'amplitude et la phase pour les différentes fréquences. Ces mesures ont été effectuées pour une tension en sortie de la détection synchrone de 0.1V et une constante de temps de 1s et pour plusieurs valeurs de fréquence.

Fréquence (Hz)	**Détection synchrone (court-circuit)**		**Piézoélectrique**		**Valeurs corrigées**	
	Amplitude $A_{\det}$ (mV)	Phase $\varphi_{\det}$ (degré)	Amplitude A_{piezo} (mV)	Phase φ_{piezo} (degré)	$\frac{A_{piezo}}{A_{\det}}$	$\varphi_{piezo}-\varphi_{\det}$ (degré)
0.5	29.04	102.42	28.90	99.73	0.9951	-2.69
1	61.88	62.11	61.62	65.70	0.9957	-5.41
2	86.34	27.52	85.66	16.66	0.9921	-10.86
3	93.16	13.11	91.68	-3.24	0.9841	-16.35
4	95.76	5.14	93.04	-16.65	0.9715	-21.79
5	96.98	-0.03	92.52	-27.24	0.9540	-27.21
10	98	-13.08	80.36	-65.53	0.82	-52.45
15	96.92	-20.63	63.56	-93.88	0.6557	-73.25
20	94.64	-27.40	48.26	-116	0.5099	-89.33
25	90.72	-34.66	36.16	-136.45	0.4034	-101.79
30	84.18	-43.26	26.58	-145.80	0.3157	-111.54
40	56.12	-67.45	11.72	166.83	0.2088	234.28
70	96.58	31.36	5.88	-117.21	0.0845	-148.57
80	81.02	20.37	5.46	-132.62	0.0673	-152.99
120	94.06	0.75	3.3	-164	0.03508	-164.75
140	95.88	-4.25	2.7	-172.77	0.02816	-168.52

Tableau IV.1 : Valeurs mesurées de l'amplitude et de la phase en fonction des fréquences pour la correction des mesures.

Nous avons appliqué la méthode que nous avons mentionnée dans le paragraphe VI.2 à différents types de liquides notamment des fluides newtoniens comme le décanol et un mélange eau-glycérol et des fluides non-newtoniens comme la solution de polyacrylamide. Nous allons observer dans les paragraphes suivants les mesures avec ces différents liquides en faisant varier le cisaillement imposé sur le liquide de plusieurs façons.

IV.4 Mesures

Dans cette partie de mesure, nous avons fait l'expérience avec une distance *D* fixe, en faisant osciller le fluide suivant *y*, et en variant la fréquence de la vitesse de déplacement horizontal pour avoir un cisaillement variable.

La Figure IV.5 représente la caractérisation des deux éléments piézoélectriques à disposition pour faire l'expérience. Le premier élément piézoélectrique qui a été utilisé dans toutes les mesures précédentes (chapitre II et III) présente une réponse en amplitude qui dépend fortement de la fréquence (courbe rouge) : cet élément piézoélectrique ne permet donc pas d'avoir des mesures précises pour une fréquence d'oscillation variable. Pour cette raison, un autre élément piézoélectrique a été utilisé : sa réponse en amplitude est indépendante de la fréquence d'oscillation (courbe noire). En utilisant cet élément piézoélectrique, on peut donc travailler à fréquence variable à distance *D* fixe (la distance *D* entre la surface de la sphère et la surface de mica est égale à 2µm).

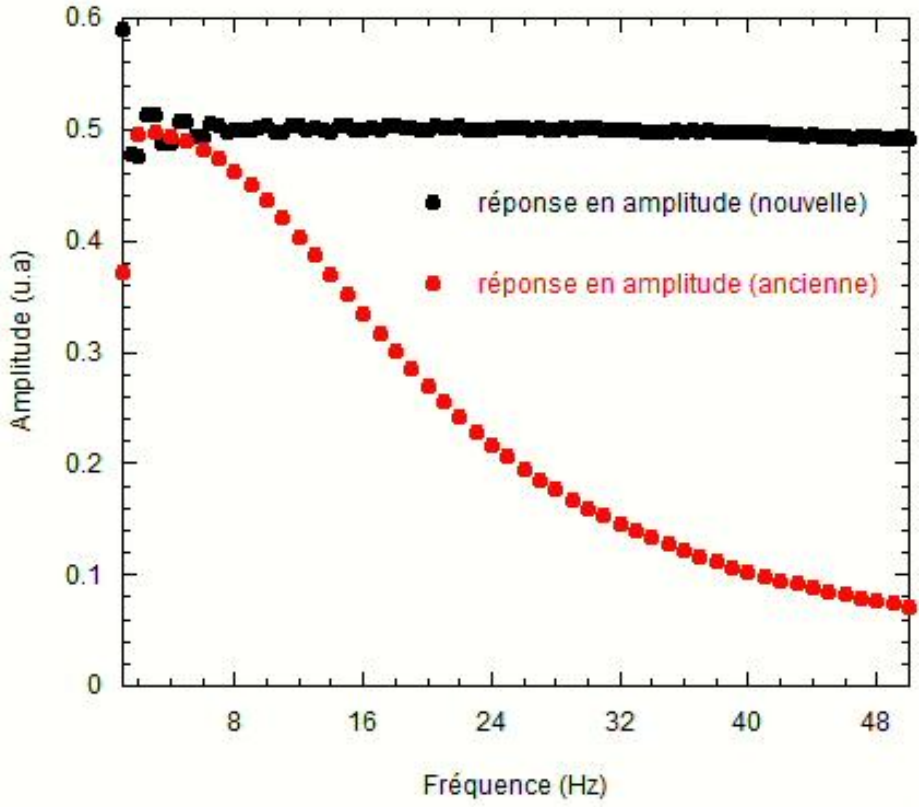


Figure IV.5 : *Réponse en amplitude des deux éléments piézoélectriques en fonction de la fréquence de l'oscillation.*

Nous rappelons que la fréquence de résonance de l'élément piézoélectrique est très loin de la gamme de fréquence sur laquelle on travaille. La Figure IV.6 présente l'évolution du module de cisaillement en fonction de la fréquence imposée pour deux solutions : mélange eau-

glycérol à 50 % en volume et solution de polyacrylamide de concentration 500ppm. Nous trouvons que la partie réelle du module de cisaillement pour le mélange eau-glycérol est nulle (courbe verte), tandis que la partie imaginaire de module de cisaillement augmente linéairement avec la fréquence (courbe noire). Ces résultats confirment que le mélange de l'eau avec du glycérol est un fluide newtonien et qu'il ne possède pas d'élasticité. En revanche, la solution de polyacrylamide est un fluide non-newtonien, elle réagit donc de manière différente par rapport à un fluide newtonien sous l'effet d'un cisaillement imposé.

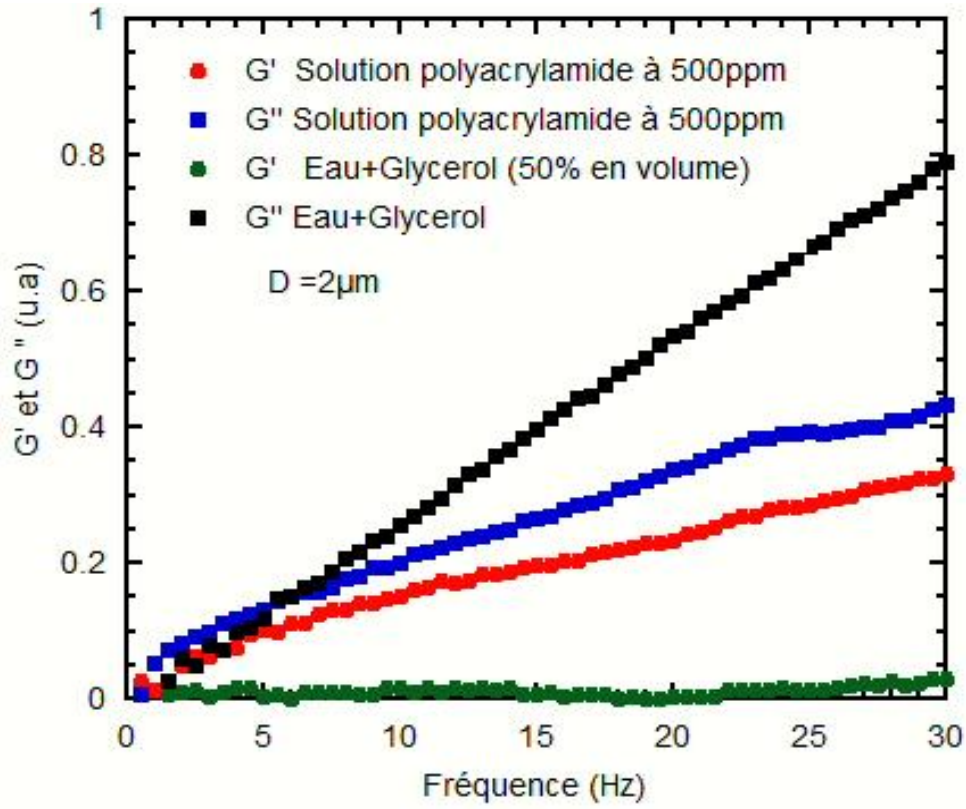


Figure IV.6 : *Evolution de la partie réelle et imaginaire du module de cisaillement pour la solution de polyacrylamide de concentration 500ppm et de mélange eau-glycérol 50% en volume. La distance D est de 2µm. La courbe noire et la courbe verte sont respectivement les parties imaginaires et réelles du module de cisaillement pour le mélange eau-glycérol. La courbe rouge et la courbe bleue sont successivement les parties réelles et imaginaires du module de cisaillement pour la solution de polyacrylamide.*

La courbe bleue est la partie imaginaire du module de cisaillement et représente donc le module visqueux de la solution de polyacrylamide, la courbe rouge, non nulle, représente la partie réelle du module de cisaillement (module élastique), ce qui confirme que la solution de polyacrylamide se comporte comme un fluide viscoélastique.

Sur la figure IV.7, nous présentons le module de la viscosité en fonction de la fréquence pour les deux solutions étudiées (polyacrylamide et mélange eau/glycérol). Nous trouvons que la viscosité du mélange eau/glycérol est constante et est indépendante de la fréquence de l'oscillation, ce qui signifie que la viscosité du mélange eau/glycérol est indépendante de la vitesse de cisaillement (courbe noire). La vitesse de cisaillement varie entre 16.66 s^{-1} (pour 1Hz) jusqu'à 449.8 s^{-1} (pour 30Hz). En revanche, dans le cas de la solution de polyacrylamide, la viscosité décroit avec la fréquence ce qui explique que la viscosité d'une solution de polyacrylamide se comporte de manière différente de celle de la solution eau/glycérol. Dans le chapitre III, nous avions également trouvé que la viscosité de la solution de polyacrylamide diminuait lorsque l'on augmentait le taux de cisaillement.

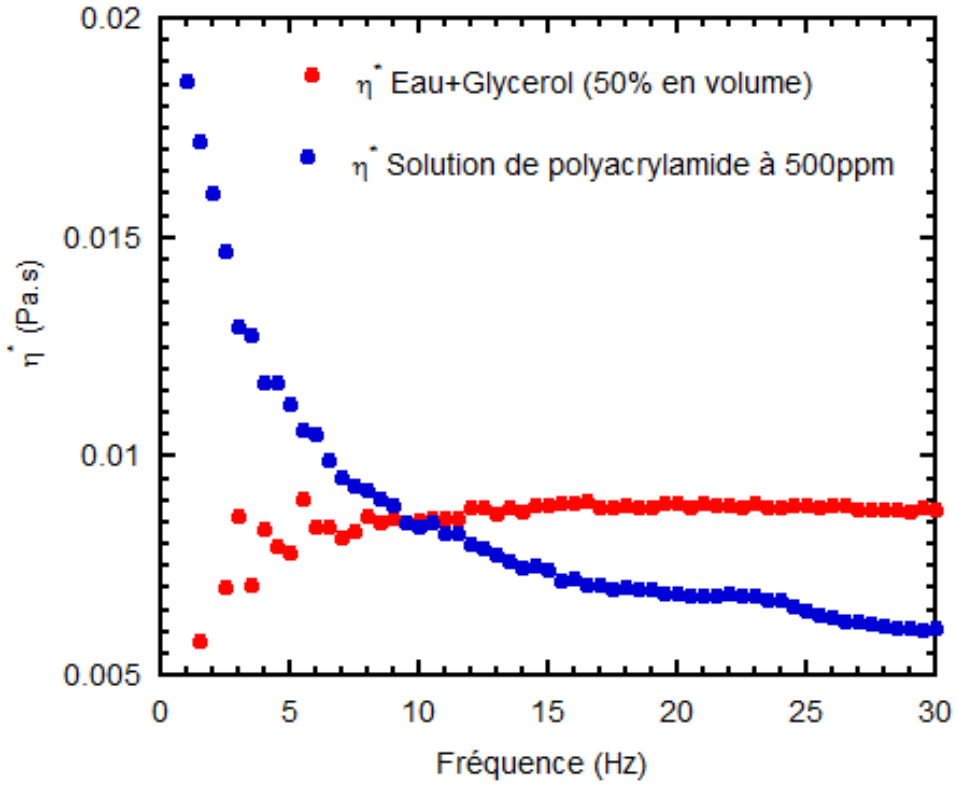


Figure IV.7 : *Viscosité d'une solution de polyacrylamide de concentration 500pmm et d'un mélange eau-glycérol 50% en volume en fonction de la fréquence. La distance D est de 2µm. La courbe rouge correspond au mélange eau/glycérol et la courbe bleue correspond à la solution de polyacrylamide.*

L'oscillation du fluide suivant *y* et à une distance *D* fixe nous donne des résultats en accord avec les mesures qui sont faites dans les chapitres précédents. Dans le paragraphe suivant nous montrons les résultats en faisant osciller le fluide à une fréquence donnée et en variant la

distance *D* pour avoir un cisaillement variable (équation IV.1). La vitesse de déplacement suivant *y* est donc constante. Nous utilisons les équations (IV.21) et (IV.22) pour calculer les deux composantes de la viscosité du décanol. Les résultats obtenus sont tracés en fonction de la distance *D* sur la Figure IV.8. La partie réelle de la viscosité est constante et la partie imaginaire est nulle pour les différentes vitesses horizontales : cela confirme que le liquide utilisé, le décanol, est un liquide newtonien. La force qui agit sur la sphère par l'intervention de la force horizontale présente seulement un aspect visqueux : sous un cisaillement sinusoïdal imposé le fluide subit une déformation irréversible. En effet le liquide newtonien n'a pas de mémoire, il ne retrouve jamais son état antérieur après suppression du cisaillement imposé.

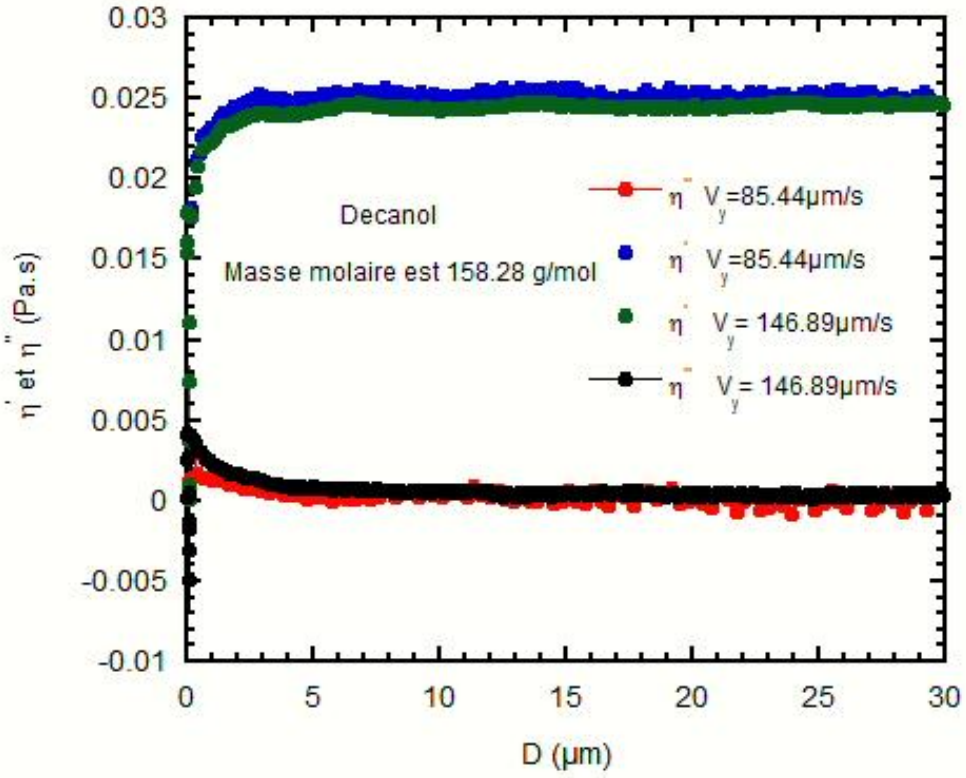


Figure IV.8 : *Partie réelle et partie imaginaire de la viscosité du décanol (fluide newtonien) à différentes vitesses de déplacement horizontal (V_y=85µm/s et 147µm/s). La vitesse de déplacement vertical V_z est 1.6µm/s. Les courbes bleue et verte sont des parties inélastiques de la viscosité, alors que les courbes rouge et noire sont des parties élastiques de la viscosité.*

IV.5 Conclusion

Dans ce, chapitre nous avons développé une méthode qui permet de déterminer les propriétés rhéologiques d'un fluide déposé sur une surface de mica. Cette méthode est basée sur

l'oscillation suivant *y* de la surface de mica sur laquelle le fluide est déposé. Un modèle analytique, qui permet la détermination des parties réelles et imaginaires de la viscosité à partir des paramètres mesurés comme l'amplitude et la déflexion du levier, a été établi. Des corrections fines concernant les paramètres mesurés ont été faites dans l'objectif d'obtenir des mesures précises. Le fait de faire osciller le fluide horizontalement produit une force horizontale qui s'applique sur la sphère. La force horizontale crée une déflexion verticale. A partir de la mesure de l'amplitude et de la phase de cette déflexion, nous pouvons extraire les propriétés rhéologiques du fluide étudié en utilisant le modèle analytique. Le taux de cisaillement imposé sur le liquide est modifié de deux façons : en fixant la distance *D* et en faisant varier la fréquence, ou en faisant varier la distance *D* et en fixant la fréquence à une valeur donnée. Nous avons utilisé cette méthode pour étudier les comportements rhéologiques d'un fluide newtonien et d'un fluide non-newtonien en déterminant l'évolution de la partie élastique et inélastique de la viscosité et du module de cisaillement. Les résultats des mesures avec l'oscillation de fluide en variant la fréquence et à distance fixe ont été vérifiés par comparaison avec les mesures faites dans les chapitres précédents.

IV.6 Références du chapitre IV

1. Chon.J.W.M *et al., Experimental validation of theoretical models for the frequency response of atomic force microscope cantilever beams immersed in fluids.* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(8): p. 3978-3988.
2. A.Maali *et al., Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids.* Journal of Applied Physics, 2005. **97**(7): p. 074907.
3. J.Sader, *Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope.* Journal of Applied Physics, 1998. **84**(1): p. 64-76.
4. S.Boskovic *et al., Rheological measurements using microcantilevers.* Journal of Rheology, 2002. **46**(4): p. 891-899.
5. P.I Oden *et al., Viscous drag measurements utilizing microfabricated cantilevers.* Applied Physics Letters, 1996. **68**(26): p. 3814-3816.
6. Belmiloud.N *et al., Rheological behavior probed by vibrating microcantilevers.* Applied Physics Letters, 2008. **92**(4): p. 041907.
7. A.J.Goldman *et al., Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall—I Motion through a quiescent fluid.* Chemical Engineering Science, 1967. **22**(4): p. 637-651.
8. http://www.ntmdt.com/spm-basics/view/deflections-long-force.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif général de cette thèse était l'étude des comportements rhéologiques d'un fluide confiné. Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs étapes ont été faites. Nous rappelons que la première partie a été consacrée à une étude bibliographie des propriétés rhéologiques et des techniques de mesure. L'utilisation d'un rhéomètre cône/plan pour faire des mesures rhéologiques classiques est la technique la plus utilisée dans le monde mais les limitations de cette technique nous amènent à développer de nouvelles techniques de rhéologie. L'évolution rapide des technologies de miniaturisation dans les dernières années est un des facteurs très importants dans le développement des nouvelles techniques de mesure rhéologique.

Dans ce projet, nous avons développé une nouvelle technique de mesure rhéologique. Cette technique utilise le microlevier d'un microscope à force atomique sur lequel est collée une sphère de diamètre qui varie entre 15 à 125µm. Le collage de la sphère sur le levier doit être réalisé de manière précise en protégeant la surface de sphère, suivi par une méthode de caractérisation de cette surface par topographie. Cela nous permet de vérifier l'état de surface de la sphère qui peut perturber la mesure rhéologique en cas de présence d'une rugosité importante. Par la suite le dispositif expérimental est mis en place pour effectuer les mesures rhéologiques du fluide confiné. Le principe de mesure consiste à déposer une gouttelette du fluide à étudier sur une surface plane puis à immerger dans ce fluide la sphère collée sur le microlevier. Le fait d'approcher ou d'éloigner la surface plane à l'aide d'un élément piézoélectrique crée une déflexion du levier. Cette déflexion constitue le paramètre mesuré qui contient les propriétés rhéologiques du fluide étudié. En effet, la déflexion du levier traduit la force hydrodynamique qui agit sur la sphère lors du déplacement de la surface plane sur laquelle le fluide se trouve. Un modèle analytique basé sur l'étude de la force hydrodynamique a été développé et permet d'extraire les propriétés rhéologiques du fluide confiné. Cette étude s'intéresse non seulement à l'étude des propriétés rhéologiques des fluides newtoniens comme l'eau mais aussi à celles des fluides complexes. L'étude des propriétés rhéologiques d'un fluide newtonien est utilisée dans l'étude des propriétés de la surface de la sphère utilisée ainsi que comme référence pour la caractérisation d'autres fluides. La déflexion du levier induite par l'approche et l'éloignement de la surface de mica de la sphère dans le cas d'un fluide newtonien est symétrique. Par cette étude, nous avons montré que le fluide newtonien ne possède pas un aspect élastique et que la valeur de la viscosité d'un tel fluide est en cohérence avec la mesure faite avec un rhéomètre cône/plan.

Concernant les fluides non-newtoniens comme la solution de polyacrylamide, les déflexions de l'approche et de l'éloignement sont asymétriques. Nous avons montré que la solution de polyacrylamide est un fluide viscoélastique dont les comportements présentent à la fois un aspect visqueux et un aspect élastique.

La visualisation de la viscosité d'un fluide newtonien confiné montre que la viscosité est constante et est indépendante du cisaillement qui dépend de la vitesse de déplacement et de la distance *D* (distance entre les deux surfaces : la surface de la sphère et la surface plane). Par contre, dans le cas d'un fluide non-newtonien comme la solution polyacrylamide, la viscosité est liée à la distance *D*. Nos études ont montré que le cisaillement n'est pas un paramètre pertinent dans une étude rhéologique d'un fluide confiné, nous avons mis en évidence la présence d'autres phénomènes qui affectent la viscosité d'un fluide confiné. L'analyse que nous avons apportée sur la dépendance de la viscosité avec la distance *D*, a été expliquée par la déplétion des molécules de la solution polyacrylamide de la zone de confinement. Les résultats trouvés ouvrent un nouveau débat avec la rhéologie classique qui affirme la dépendance de la viscosité avec le cisaillement.

Une autre méthode d'étude des propriétés rhéologiques a été développée, il s'agit de l'oscillation du fluide dans le plan d'une surface plane en vis-à-vis d'un levier d'AFM, cette méthode nous permet d'obtenir la partie réelle (visqueuse) et la partie imaginaire (élastique) de la viscosité du fluide étudié. Dans le cas d'un fluide newtonien, les résultats trouvés sont en accord avec les mesures faites par la première méthode présentée dans les chapitres II et III. Les expériences en cours doivent confirmer les résultats trouvés par la première méthode pour un fluide non-newtonien. Dans la suite de ce projet, une technique nouvelle pour la rhéologie, comme l'utilisation d'une caméra vidéo à haute résolution, est nécessaire pour la surveillance du mouvement des molécules d'un fluide complexe. Cette technique doit confirmer que la décroissance de la viscosité d'un fluide complexe est liée à la distance entre la surface de la sphère et la surface plane sur laquelle le fluide est déposé.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du comportement rhéologique de fluides newtoniens ou non-newtoniens en milieu confiné. Pour cela le levier d'un microscope à force atomique (AFM) est utilisé pour sonder les propriétés rhéologiques d'un fluide confiné entre deux surfaces : la surface d'une sphère collée à l'extrémité du levier et une surface plane sur laquelle le fluide est déposé. Le dispositif expérimental est constitué du système de mesure classique d'un AFM et d'un élément piézoélectrique permettant d'approcher ou d'éloigner la sphère de la surface plane ou d'effectuer des oscillations. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de contrôler la distance *D* entre les deux surfaces et le taux de cisaillement.

Un modèle analytique permet d'extraire les propriétés rhéologiques du fluide confiné à partir de la déflexion du levier induite par le pincement du fluide. Cette méthode a été validée pour les fluides newtoniens pour lesquels la viscosité est indépendante du taux de cisaillement et de la distance *D*. Par contre pour les fluides non-newtoniens comme par exemple la solution de polyacrylamide nous avons trouvé que la viscosité dépend de la distance *D* et que le cisaillement n'est pas le seul paramètre pertinent pour interpréter les propriétés rhéologiques. Le confinement du fluide peut être affecté par d'autres effets que le cisaillement comme la migration de molécules de la zone de confinement.

V Annexes

V.1 Annexe A.1

Nous allons calculer l'expression de la force de Stokes appliquée sur une sphère immergée dans un fluide.

En projetant l'équation de Stokes suivant *z* et *r* et en utilisant la condition aux limites (pas de glissement ni sur la surface de la sphère ni sur la surface plane), on obtient :

$$v_r(r,z) = \frac{1}{2\eta} z(z-h(r)) \frac{\partial p}{\partial r} \tag{1}$$

L'equation de continuité s'exprime :

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r v_r) \tag{2}$$

En remplaçant équation 1 dans l'équation 2 on obtient :

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{2\eta} z \times \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(z-h(r)\frac{\partial p}{\partial r} \right] \tag{3}$$

En utilisant les conditions aux limites ($v_z(r,0)=0$) et en intégrant l'équation (3) on obtient :

$$v_z(r,z) = -\frac{1}{2\eta} \times \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r\left[(\frac{z^3}{3} - \frac{1}{2} z^2 h \right] \frac{\partial p}{\partial r} \tag{4}$$

Supposons à $z = h(r)$ la vitesse $v_z(r,h(r)) = V$

$$V = \frac{1}{2\eta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}[r h^3(r)\frac{\partial p}{\partial r}] \tag{5}$$

En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$r h^3 \frac{\partial p}{\partial r} = 6\eta V r^2 + C \tag{6}$$

Or $p(r=0)$ est constante => *C=0*

On cherche donc la pression *p* qui vérifie l'équation :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 6\eta V \frac{r}{h^3(r)} \tag{7}$$

Donc en intégrant :

$$p(r) = -\eta V \int_r^\infty dr \frac{r}{h^3(r)} \tag{8}$$

Avec

$$h(r) = D + \frac{r^2}{2R} \tag{9}$$

Or :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{h^2(r)}\right) = -\frac{2}{h^3(r)}\frac{r}{R} \tag{10}$$

Donc

$$p(r) = -6\eta V\left(-\frac{R}{2}\right)\left[\frac{1}{h^2}\right]_r^\infty \tag{11}$$

$$p(r) = -\frac{3\eta R}{h^2(r)}V \tag{12}$$

Après le remplacement de $\frac{\partial p}{\partial r}$ dans $v_r(r,z)$, le champ de vitesse est alors entièrement spécifié par :

$$v_r(r,z) = \frac{3r}{h^3(r)}z(z-h(r))V \tag{13}$$

Les tenseurs des contraintes sont définis en coordonnées cylindriques comme indiqués ci-dessous :

$$\sigma_{rz} \approx \eta\frac{\partial v_r}{\partial z} \tag{14}$$

$$\sigma_{zz} = -p + 2\eta\frac{\partial v_z}{\partial z} \tag{15}$$

La force hydrodynamique totale dans la direction normale s'obtient en intégrant la contrainte totale sur la surface plane :

$$\vec{F}_h = \int_0^\infty \sigma_{zz}\, ds(-\vec{e}_z)$$

$$F_h = \int_0^\infty 2\pi r dr\left[p - 2\eta\frac{\partial v_z}{\partial z}\right]_{z=0} \tag{16}$$

Or $\left.\frac{\partial v_z}{\partial z}\right|_{z=0} = 0$

Donc

$$F_h = -6\pi\eta RV\int_0^\infty dr\,\frac{r}{h^2(r)}$$
$$= -6\pi\eta RV(-R)\left[\frac{1}{h}\right]_0^\infty \qquad (17)$$

alors

$$\vec{F}_h = -6\pi\eta\frac{R^2}{D}\vec{V} \qquad (18)$$

V.2 Annexe A.2

Comparaison des mesures de la viscosité d'une solution de PEG trouvées par un rhéomètre et par un AFM.

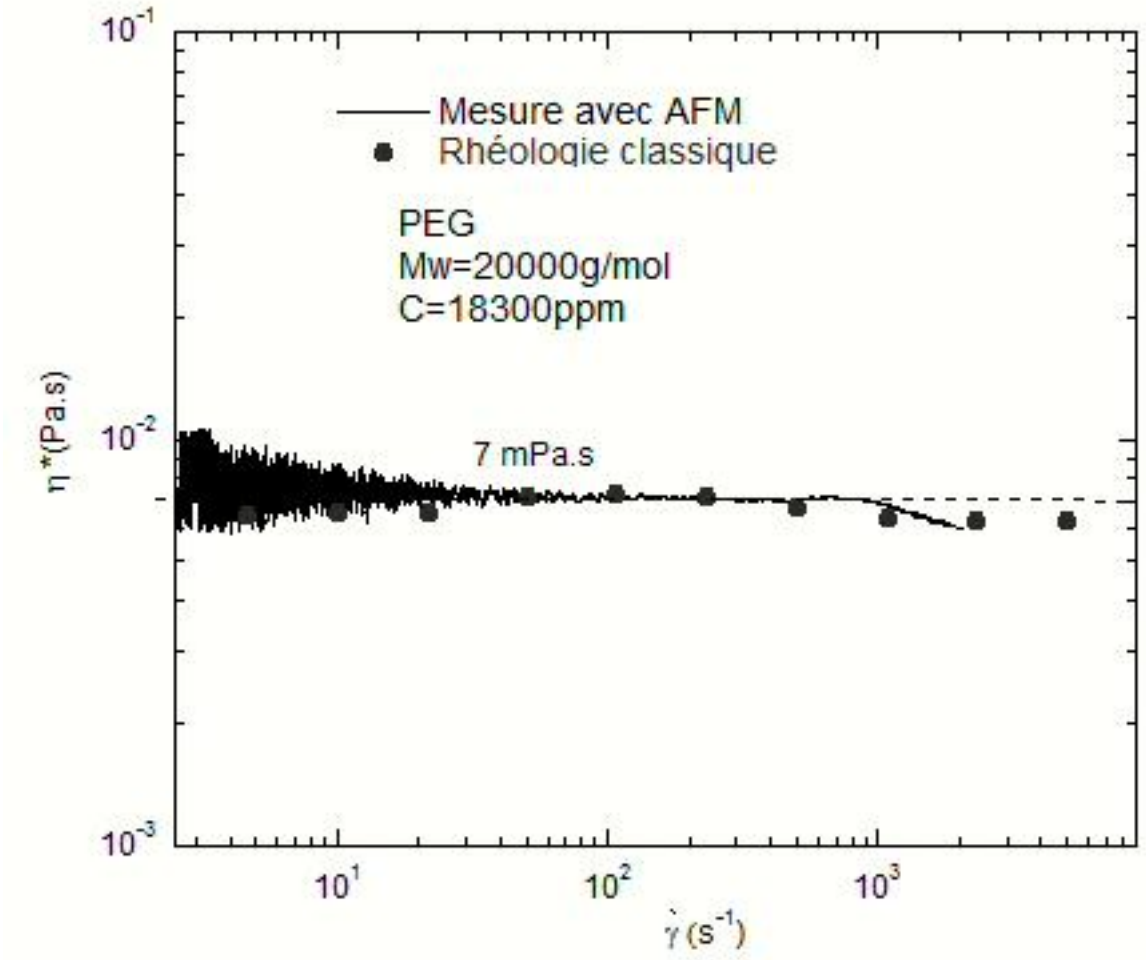


Figure 1 : Module de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (solution de PEG).